

VIER- UND SECHSZÄHNIGE LIGANDEN AUF

1,3-DIKETO- UND O-DIPHENOLBASIS

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Marcellus Haidn

aus

Grafenau

München 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. A. Weiß
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Nagorsen

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 7. 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1983 bis Mai 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Professor Dr. Dr. h.c. Armin Weiß. Meinem verehrten Lehrer möchte ich für seine wertvollen Anregungen, seine materielle Unterstützung und nicht zuletzt für die erwiesene Geduld sehr herzlich danken.

Herrn Dipl.-Chem. Ch.Leyh danke ich für die Überlassung eines Programms zur Erstellung von Molekülbildern und für seine Hilfsbereitschaft, diese anzufertigen.

Einen besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. B.Wolff für seine Diskussionsbereitschaft und stets gute Zusammenarbeit.

Ein Dank gebührt auch den Damen und Herrn, vor allem Frau Dipl.-Chem. B.Gareiß, Herrn Sung-Jun Cho und Herrn K.Scherer für ihre experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums.

Schließlich möchte ich mich bei allen meinen Kollegen bedanken für die stets freundschaftliche Atmosphäre.

1. Inhaltsverzeichnis	5
2. Einleitung	10
3. Hauptteil	15
3.1. Einführung in die Grundlagen	16
3.2. Struktur des Unternehmens und die Aufgaben der Geschäftsleitung	18
3.3. Organisation des Unternehmens	20
3.4. Beschaffung der Rohstoffe	22
3.5. Produktion	24
3.6. Vertrieb	26
3.7. Finanzierung	28
3.8. Controlling	30
4. Zusammenfassung	32
5. Literaturverzeichnis	34
6. Anlagen	36
6.1. Organigramm	37
6.2. Flussdiagramm	38
6.3. Tabelle	39
7. Schlusswort	40
8. Bibliographie	41
9. Index	42
10. Anhänge	43
10.1. Tabelle	44
10.2. Diagramm	45
10.3. Text	46
11. Literaturverzeichnis	47
12. Anlagen	48
12.1. Organigramm	49
12.2. Flussdiagramm	50
12.3. Tabelle	51
13. Schlusswort	52
14. Bibliographie	53
15. Index	54
16. Anhänge	55
16.1. Tabelle	56
16.2. Diagramm	57
16.3. Text	58
17. Literaturverzeichnis	59
18. Anlagen	60
18.1. Organigramm	61
18.2. Flussdiagramm	62
18.3. Tabelle	63
19. Schlusswort	64
20. Bibliographie	65
21. Index	66
22. Anhänge	67
22.1. Tabelle	68
22.2. Diagramm	69
22.3. Text	70
23. Literaturverzeichnis	71
24. Anlagen	72
24.1. Organigramm	73
24.2. Flussdiagramm	74
24.3. Tabelle	75
25. Schlusswort	76
26. Bibliographie	77
27. Index	78
28. Anhänge	79
28.1. Tabelle	80
28.2. Diagramm	81
28.3. Text	82
29. Literaturverzeichnis	83
30. Anlagen	84
30.1. Organigramm	85
30.2. Flussdiagramm	86
30.3. Tabelle	87
31. Schlusswort	88
32. Bibliographie	89
33. Index	90
34. Anhänge	91
34.1. Tabelle	92
34.2. Diagramm	93
34.3. Text	94
35. Literaturverzeichnis	95
36. Anlagen	96
36.1. Organigramm	97
36.2. Flussdiagramm	98
36.3. Tabelle	99
37. Schlusswort	100
38. Bibliographie	101
39. Index	102
40. Anhänge	103
40.1. Tabelle	104
40.2. Diagramm	105
40.3. Text	106
41. Literaturverzeichnis	107
42. Anlagen	108
42.1. Organigramm	109
42.2. Flussdiagramm	110
42.3. Tabelle	111
43. Schlusswort	112
44. Bibliographie	113
45. Index	114
46. Anhänge	115
46.1. Tabelle	116
46.2. Diagramm	117
46.3. Text	118
47. Literaturverzeichnis	119
48. Anlagen	120
48.1. Organigramm	121
48.2. Flussdiagramm	122
48.3. Tabelle	123
49. Schlusswort	124
50. Bibliographie	125
51. Index	126
52. Anhänge	127
52.1. Tabelle	128
52.2. Diagramm	129
52.3. Text	130
53. Literaturverzeichnis	131
54. Anlagen	132
54.1. Organigramm	133
54.2. Flussdiagramm	134
54.3. Tabelle	135
55. Schlusswort	136
56. Bibliographie	137
57. Index	138
58. Anhänge	139
58.1. Tabelle	140
58.2. Diagramm	141
58.3. Text	142
59. Literaturverzeichnis	143
60. Anlagen	144
60.1. Organigramm	145
60.2. Flussdiagramm	146
60.3. Tabelle	147
61. Schlusswort	148
62. Bibliographie	149
63. Index	150
64. Anhänge	151
64.1. Tabelle	152
64.2. Diagramm	153
64.3. Text	154
65. Literaturverzeichnis	155
66. Anlagen	156
66.1. Organigramm	157
66.2. Flussdiagramm	158
66.3. Tabelle	159
67. Schlusswort	160
68. Bibliographie	161
69. Index	162
70. Anhänge	163
70.1. Tabelle	164
70.2. Diagramm	165
70.3. Text	166
71. Literaturverzeichnis	167
72. Anlagen	168
72.1. Organigramm	169
72.2. Flussdiagramm	170
72.3. Tabelle	171
73. Schlusswort	172
74. Bibliographie	173
75. Index	174
76. Anhänge	175
76.1. Tabelle	176
76.2. Diagramm	177
76.3. Text	178
77. Literaturverzeichnis	179
78. Anlagen	180
78.1. Organigramm	181
78.2. Flussdiagramm	182
78.3. Tabelle	183
79. Schlusswort	184
80. Bibliographie	185
81. Index	186
82. Anhänge	187
82.1. Tabelle	188
82.2. Diagramm	189
82.3. Text	190
83. Literaturverzeichnis	191
84. Anlagen	192
84.1. Organigramm	193
84.2. Flussdiagramm	194
84.3. Tabelle	195
85. Schlusswort	196
86. Bibliographie	197
87. Index	198
88. Anhänge	199
88.1. Tabelle	200
88.2. Diagramm	201
88.3. Text	202
89. Literaturverzeichnis	203
90. Anlagen	204
90.1. Organigramm	205
90.2. Flussdiagramm	206
90.3. Tabelle	207
91. Schlusswort	208
92. Bibliographie	209
93. Index	210
94. Anhänge	211
94.1. Tabelle	212
94.2. Diagramm	213
94.3. Text	214
95. Literaturverzeichnis	215
96. Anlagen	216
96.1. Organigramm	217
96.2. Flussdiagramm	218
96.3. Tabelle	219
97. Schlusswort	220
98. Bibliographie	221
99. Index	222
100. Anhänge	223
100.1. Tabelle	224
100.2. Diagramm	225
100.3. Text	226
101. Literaturverzeichnis	227
102. Anlagen	228
102.1. Organigramm	229
102.2. Flussdiagramm	230
102.3. Tabelle	231
103. Schlusswort	232
104. Bibliographie	233
105. Index	234
106. Anhänge	235
106.1. Tabelle	236
106.2. Diagramm	237
106.3. Text	238
107. Literaturverzeichnis	239
108. Anlagen	240
108.1. Organigramm	241
108.2. Flussdiagramm	242
108.3. Tabelle	243
109. Schlusswort	244
110. Bibliographie	245
111. Index	246
112. Anhänge	247
112.1. Tabelle	248
112.2. Diagramm	249
112.3. Text	250
113. Literaturverzeichnis	251
114. Anlagen	252
114.1. Organigramm	253
114.2. Flussdiagramm	254
114.3. Tabelle	255
115. Schlusswort	256
116. Bibliographie	257
117. Index	258
118. Anhänge	259
118.1. Tabelle	260
118.2. Diagramm	261
118.3. Text	262
119. Literaturverzeichnis	263
120. Anlagen	264
120.1. Organigramm	265
120.2. Flussdiagramm	266
120.3. Tabelle	267
121. Schlusswort	268
122. Bibliographie	269
123. Index	270
124. Anhänge	271
124.1. Tabelle	272
124.2. Diagramm	273
124.3. Text	274
125. Literaturverzeichnis	275
126. Anlagen	276
126.1. Organigramm	277
126.2. Flussdiagramm	278
126.3. Tabelle	279
127. Schlusswort	280
128. Bibliographie	281
129. Index	282
130. Anhänge	283
130.1. Tabelle	284
130.2. Diagramm	285
130.3. Text	286
131. Literaturverzeichnis	287
132. Anlagen	288
132.1. Organigramm	289
132.2. Flussdiagramm	290
132.3. Tabelle	291
133. Schlusswort	292
134. Bibliographie	293
135. Index	294
136. Anhänge	295
136.1. Tabelle	296
136.2. Diagramm	297
136.3. Text	298
137. Literaturverzeichnis	299
138. Anlagen	300
138.1. Organigramm	301
138.2. Flussdiagramm	302
138.3. Tabelle	303
139. Schlusswort	304
140. Bibliographie	305
141. Index	306
142. Anhänge	307
142.1. Tabelle	308
142.2. Diagramm	309
142.3. Text	310
143. Literaturverzeichnis	311
144. Anlagen	312
144.1. Organigramm	313
144.2. Flussdiagramm	314
144.3. Tabelle	315
145. Schlusswort	316
146. Bibliographie	317
147. Index	318
148. Anhänge	319
148.1. Tabelle	320
148.2. Diagramm	321
148.3. Text	322
149. Literaturverzeichnis	323
150. Anlagen	324
150.1. Organigramm	325
150.2. Flussdiagramm	326
150.3. Tabelle	327
151. Schlusswort	328
152. Bibliographie	329
153. Index	330
154. Anhänge	331
154.1. Tabelle	332
154.2. Diagramm	333
154.3. Text	334
155. Literaturverzeichnis	335
156. Anlagen	336
156.1. Organigramm	337
156.2. Flussdiagramm	338
156.3. Tabelle	339
157. Schlusswort	340
158. Bibliographie	341
159. Index	342
160. Anhänge	343
160.1. Tabelle	344
160.2. Diagramm	345
160.3. Text	346
161. Literaturverzeichnis	347
162. Anlagen	348
162.1. Organigramm	349
162.2. Flussdiagramm	350
162.3. Tabelle	351
163. Schlusswort	352
164. Bibliographie	353
165. Index	354
166. Anhänge	355
166.1. Tabelle	356
166.2. Diagramm	357
166.3. Text	358
167. Literaturverzeichnis	359
168. Anlagen	360
168.1. Organigramm	361
168.2. Flussdiagramm	362
168.3. Tabelle	363
169. Schlusswort	364
170. Bibliographie	365
171. Index	366
172. Anhänge	367
172.1. Tabelle	368
172.2. Diagramm	369
172.3. Text	370
173. Literaturverzeichnis	371
174. Anlagen	372
174.1. Organigramm	373
174.2. Flussdiagramm	374
174.3. Tabelle	375
175. Schlusswort	376
176. Bibliographie	377
177. Index	378
178. Anhänge	379
178.1. Tabelle	380
178.2. Diagramm	381
178.3. Text	382
179. Literaturverzeichnis	383
180. Anlagen	384
180.1. Organigramm	385
180.2. Flussdiagramm	386
180.3. Tabelle	387
181. Schlusswort	388
182. Bibliographie	389
183. Index	390
184. Anhänge	391
184.1. Tabelle	392
184.2. Diagramm	393
184.3. Text	394
185. Literaturverzeichnis	395
186. Anlagen	396
186.1. Organigramm	397
186.2. Flussdiagramm	398
186.3. Tabelle	399
187. Schlusswort	400
188. Bibliographie	401
189. Index	402
190. Anhänge	403
190.1. Tabelle	404
190.2. Diagramm	405
190.3. Text	406
191. Literaturverzeichnis	407
192. Anlagen	408
192.1. Organigramm	409
192.2. Flussdiagramm	410
192.3. Tabelle	411
193. Schlusswort	412
194. Bibliographie	413
195. Index	414
196. Anhänge	415
196.1. Tabelle	416
196.2. Diagramm	417
196.3. Text	418
197. Literaturverzeichnis	419
198. Anlagen	420
198.1. Organigramm	421
198.2. Flussdiagramm	422
198.3. Tabelle	423
199. Schlusswort	424
200. Bibliographie	425
201. Index	426
202. Anhänge	427
202.1. Tabelle	428
202.2. Diagramm	429
202.3. Text	430
203. Literaturverzeichnis	431
204. Anlagen	432
204.1. Organigramm	433
204.2. Flussdiagramm	434
204.3. Tabelle	435
205. Schlusswort	436
206. Bibliographie	437
207. Index	438
208. Anhänge	439
208.1. Tabelle	440
208.2. Diagramm	441
208.3. Text	442
209. Literaturverzeichnis	443
210. Anlagen	444
210.1. Organigramm	445
210.2. Flussdiagramm	446
210.3. Tabelle	447
211. Schlusswort	448
212. Bibliographie	449
213. Index	450
214. Anhänge	451
214.1. Tabelle	452
214.2. Diagramm	453
214.3. Text	454
215. Literaturverzeichnis	455
216. Anlagen	456
216.1. Organigramm	457
216.2. Flussdiagramm	458
216.3. Tabelle	459
217. Schlusswort	460
218. Bibliographie	461
219. Index	462
220. Anhänge	463
220.1. Tabelle	464
220.2. Diagramm	465
220.3. Text	466
221. Literaturverzeichnis	467
222. Anlagen	468
222.1. Organigramm	469
222.2. Flussdiagramm	470
222.3. Tabelle	471
223. Schlusswort	472
224. Bibliographie	473
225. Index	474
226. Anhänge	475
226.1. Tabelle	476
226.2. Diagramm	477
226.3. Text	478
227. Literaturverzeichnis	479
228. Anlagen	480
228.1. Organigramm	481
228.2. Flussdiagramm	482
228.3. Tabelle	483
229. Schlusswort	484
230. Bibliographie	485
231. Index	486
232. Anhänge	487
232.1. Tabelle	488
232.2. Diagramm	489
232.3. Text	490
233. Literaturverzeichnis	491
234. Anlagen	492
234.1. Organigramm	493
234.2. Flussdiagramm	494
234.3. Tabelle	495
235. Schlusswort	496
236. Bibliographie	497
237. Index	498
238. Anhänge	499
238.1. Tabelle	500
238.2. Diagramm	501
238.3. Text	502
239. Literaturverzeichnis	503
240. Anlagen	504
240.1. Organigramm	505
240.2. Flussdiagramm	506
240.3. Tabelle	507
241. Schlusswort	508
242. Bibliographie	509
243. Index	510
244. Anhänge	511
244.1. Tabelle	512
244.2. Diagramm	513
244.3. Text	514
245. Literaturverzeichnis	515
246. Anlagen	516
246.1. Organigramm	517
246.2. Flussdiagramm	518
246.3. Tabelle	519
247. Schlusswort	520
248. Bibliographie	521
249. Index	522
250. Anhänge	523
250.1. Tabelle	524
250.2. Diagramm	

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Inhaltsübersicht	1
B. Problemstellung	14
C. Literaturübersicht	22
1. 1,3-Diketone als Komplexliganden	22
1.1. Struktur von Acetylaceton und die Mög- lichkeiten der Koordination an ein Zentralatom	22
1.2. Acetylaceton als Komplexligand für Übergangsmetalle	27
1.3. Acetylaceton als Komplexligand für Silicium	28
2. Bis-1,3-Diketone als vierzählige Liganden	32
2.1. Allgemeiner Syntheseweg für Bis-1,3- -Diketone	32
2.2. Monomere Komplexe mit Bis-1,3-Diketo- nen als Liganden	
2.3. Polymere Komplexe mit Bis-1,3-Diketo- nen als Liganden	37
D. Verwendete Untersuchungsmethoden	39
1. Die IR-Spektroskopie als Nachweis für die Ko- ordination der 1,3-Diketone an ein Zentral- atom	39
1.1. Das IR-Spektrum der Bis- bzw. Tris- -1,3-Diketone	39
1.2. Das IR-Spektrum der Koordinationsver- bindungen mit Bis- bzw. Tris-1,3-Di- ketonen als Liganden	40

2.	Die ^1H -NMR-Spektroskopie zur Aufklärung der cis-/trans-Isomerie bei monomeren oktaedrischen Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexen	42
E.	Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Liganden	45
1.	vierzählige Bis-1,3-Diketone	45
1.1.	Wasserunlösliche Bis-1,3-Diketone der allgemeinen Form	
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	47
1.2.	7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohexadecan als wasserlösliches Bis-1,3-Diketon	48
2.	sechszählige Tris-1,3-Diketone	51
2.1.	Die Synthese sechszähliger Tris-1,3-Diketone	52
2.2.	Die räumliche Struktur der Tris-1,3-Diketone	53
2.3.	HPLC-Analysen der wasserlöslichen Tris-1,3-Diketone	57
3.	sechszähliger bicyclischer o-Diphenolligand	60
F.	Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Komplexe	64
1.	Die Umsetzung von Acetylacetonaten mit Bis- bzw. Tris-1,3-Diketonen zur Synthese monomerer Komplexe	64
2.	Synthese monomerer Komplexe mit Bis-1,3-Diketonen	69
2.1.	Kobalt- bzw. Kupferkomplex mit 2,4,15,17-Tetraketooctadecan als Ligand	69

2.2.	Mangan(II)-Komplex mit 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohehexadecan als Ligand	72
2.3.	kationische Siliciumkomplexe mit pen-takovalenter Koordination	73
2.4.	oktaedrische Dichloro-(bis-1,3-diketo-nato)-Komplexe mit Titan und Silicium als Zentralatom	76
3.	Synthese monomerer Komplexe mit Tris-Liganden	80
3.1.	Übergangsmetallkomplexe mit Tris-1,3-Diketonen als Liganden	82
3.2.	kationische Siliciumkomplexe mit hexa-kovalenter Koordination	88
3.3.	Siliciumkomplex mit einem bicyclischen o-Diphenolliganden	90

G. Experimenteller Teil

1.	7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohehexadecan	93
1.1.	4,7-Dioxa-decan-1,10-dinitril	93
1.2.	4,7-Dioxa-decan-1,10-dicarbonssäure	94
1.3.	4,7-Dioxa-decan-1,10-dicarbonssäure-di-methylester	95
1.4.	7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohehexadecan	97
2.	wasserunlösliche Bis-1,3-Diketone	100
3.	1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan	103
3.1.	1,2,4-Tris-(2-cyano-ethoxy)-n-butan	103
3.2.	1,2,4-Tris-(2-carboxy-ethoxy)-n-butan ..	105
3.3.	1,2,4-Tris-(2-carbmethoxy-ethoxy)-n-butan	108

3.4.	1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-	
	-butan	110
4.	1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan ..	116
4.1.	1,1,1-Tris-(2-oxa-4-cyano-n-butyl)-	
	ethan	116
4.2.	1,1,1-Tris-(2-oxa-4-carboxy-n-butyl)-	
	ethan	118
4.3.	1,1,1-Tris-(2-oxa-4-carbmethoxy-n-bu-	
	tyl)-ethan	120
4.4.	1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-	
	ethan	122
5.	Umsetzungen des 2,4,15,17-Tetraketooctadecans	125
5.1.	Umsetzung mit Kobalt(II)-acetylacetonat	125
5.2.	Umsetzung mit Kupfer(II)-acetylacetonat	128
6.	Umsetzung des 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-	
	hexadecans mit Mangan(II)-acetylacetonat	130
7.	Umsetzung von Phenyl-bis(penta-2,4-dionato)-	
	-silicium-pentachlorostannat mit Bis-1,3-Di-	
	ketonen	132
7.1.	Phenyl-bis(penta-2,4-dionato)-silicium-	
	-pentachlorostannat	132
7.2.	Phenyl-(nonadeca-2,4,16,18-tetronato)-	
	-silicium-pentachlorostannat	134
7.3.	Phenyl-(7,10-dioxa-hexadeca-2,4,13,15-	
	-tetronato)-silicium-pentachlorostannat	136
8.	Umsetzungen des 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-	
	-oxy)-n-butans	138
8.1.	Umsetzung mit Mangan(III)-acetylaceto-	
	nat	138

8.2.	Umsetzung mit Tris-(penta-2,4-dionato)- -silicium-tetrachloroferrat	140
9.	Umsetzungen des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo- -n-octyl)-ethans	141
9.1.	Umsetzung mit Mangan(III)-, Chrom(III)- und Eisen(III)-acetylacetonat	141
9.2.	Umsetzung mit Tris-(penta-2,4-dionato)- -silicium-tetrachloroferrat	144
10.	Umsetzung von wasserunlöslichen Bis-1,3-Di- ketonen mit Titan-tetrachlorid in abs. Methy- lenchlorid	145
11.	Umsetzung von wasserunlöslichen Bis-1,3-Di- ketonen mit Siliciumtetrachlorid in abs. Methylenchlorid	148
12.	Synthese eines bicyclischen Ligandensystems auf o-Diphenolbasis	151
12.1.	Synthese von Tris-(2-aminoethyl)-amin	151
12.2.	Synthese von 2,3-Dimethoxy-4-carb- methoxy-benzoylchlorid	153
12.3.	N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-4'-carb- methoxy-N'-benzoylamidoethyl)-amin ...	155
12.4.	N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-4'-carb- oxy-N'-benzoylamidoethyl)-amin-Tri- natriumsalz	157
12.5.	N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-4'-chlor- carbonyl-N'-benzoylamidoethyl)-amin ..	159
12.6.	7,8,20,21,32,33-Hexamethoxy-1,4,11,14, 17,24,29,36-octaaza-pentacyclo[12.12. 12.2 ⁶ , ⁹ .2 ¹⁹ , ²² .2 ³¹ , ³⁴]tetratetraconta- -non-6,8,19,21,31,33,39,41,43-en-hex- -5,10,18,23,30,35-on	161

12.7.	7,8,20,21,32,33-Hexahydroxy-1,4,11,14, 17,24,29,36-octaaza-pentacyclo [12.12. 12.2 ^{6,9} .2 ^{19,22} .2 ^{31,34}]tetratetraconta- -non-6,8,19,21,31,33,39,41,43-en-hex- -5,10,18,23,30,35-on	163
13.	Umsetzung des bicyclischen o-Diphenolligan- den mit Tetraethoxysilan und Triethylamin ...	165
14.	Versuch zur Herstellung cyclischer Tris- -1,3-Diketone	167
14.1.	Bis-(ω -bromhexyl)-malonsäurediethyl- ester bzw. Bis-(ω -bromoctyl)-malon- säurediethylester	167
14.2.	α,ω -Bis-diethylmalonylhexan bzw. α,ω -Bis-diethylmalonyloctan	171
14.3.	1,1,8,8,15,15-Hexacarbethoxy-cyclo- unacosan bzw. 1,1,10,10,19,19-Hexa- carbethoxy-cycloheptacosan	175
14.4.	1,1,8,8,15,15-Hexacarboxy-cyclounaco- san bzw. 1,1,10,10,19,19-Hexacarboxy- cycloheptacosan	178
H.	Verwendete Chemikalien und Geräte	180
I.	Anhang	183
K.	Literaturverzeichnis	191

A. Inhaltsübersicht

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag über den Einfluß des Chelateffektes auf die Stabilität fünf- und sechsfach koordinierter Siliciumkomplexe zu erarbeiten. Dazu sollten, abgeleitet von den Acetylacetonat-Komplexen, Tetraketo- und Hexaketo-Liganden hergestellt und ihre Komplexierungseigenschaften untersucht werden. Mit diesen Liganden sollten vorwiegend kationische Siliciumkomplexe entstehen.

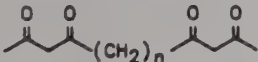
In einem gesonderten Abschnitt sollte zur Ergänzung auch ein mehrzähliger bicyclischer Ligand auf o-Diphenolbasis synthetisiert und das Komplexierungsverhalten gegenüber Silicium untersucht werden. In diesem Falle sollten anionische Komplexe gebildet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Ergebnisse erzielt:

I.) Wasserunlösliche Bis-1,3-Diketone und deren Komplexbildung

1.) Die Darstellung der wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketone

Wasserunlösliche Bis-1,3-Diketone der allgemeinen

Form  (n=8,9,10,11,12) wurden

mittels einer "modifizierten" Claisen-Kondensation synthetisiert. Gegenüber der klassischen Claisen-Kondensation sollten Nebenreaktionen wie die Dieckmann-Kondensation und eine intermolekulare Ester/Ester-Kondensation weitgehend ausgeschlossen werden können.

Im Vergleich zu der Synthese der Bis-1,3-Diketone aus dem Dinatriumsalz des Acetylacetons und den α,ω -Dibromalkanen (1) konnte in einigen Fällen eine Verbesserung der Ausbeute um ca. 5% erreicht werden.

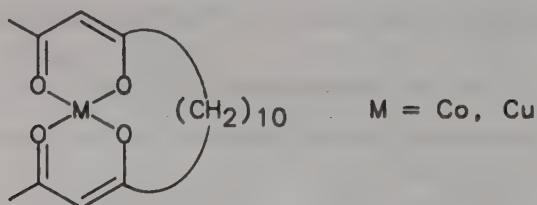
2.) Komplexe mit Silicium und Übergangsmetallen als Zentralatome

2.1.) Kobalt(II)- bzw. Kupfer(II)-Komplex mit 2,4,15,17-Tetraketooctadecan ($n=10$)

Ein monomerer Kobalt(II)- bzw. Kupfer(II)-Komplex mit 2,4,15,17-Tetraketooctadecan als vierzähligem Liganden wurde mittels einer Ligandenaustauschreaktion dargestellt.

Dabei wurde Kobalt(II)- bzw. Kupfer(II)-acetylacetonat in abs. o-Xylol als Lösungsmittel mit 2,4,15,17-Tetraketooctadecan umgesetzt.

Für den monomeren Charakter der entstandenen zweierwertigen Übergangsmetallkomplexe mit einer Koordinationszahl 4 sprechen neben deren guter Löslichkeit und den richtigen analytischen Werten vor allem die Ergebnisse der Massenspektroskopie.



Monomerer Kobalt(II)- bzw. Kupfer(II)-Komplex mit 2,4,15,17-Tetraketooctadecan als vierzähligem Liganden

Das Massenspektrum dieser Komplexe zeigt unter Bedingungen, die "Sekundärreaktionen" (Fragmentierungs- bzw. Depolymerisationsreaktionen) ausschließen, den Molekülpeak der Monomerkomplexe mit der theoretischen Isotopenverteilung; für entsprechende Dimerkomplexe konnte kein Molekülpeak beobachtet werden.

Der Chelateffekt konnte bei der Synthese dieser Über-

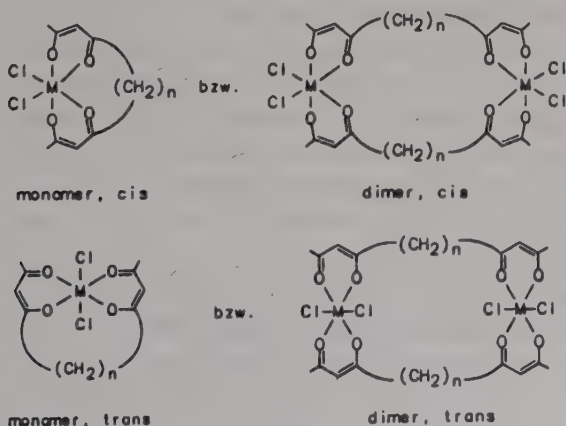
gangsmetallkomplexe leicht qualitativ festgestellt werden. Die Komplexe in ihrer monomeren Form konnten auch dann nachgewiesen werden, wenn das bei der Ligandenaustauschreaktion freigesetzte Acetylaceton nicht abdestilliert wurde, also im Gleichgewicht vorhanden blieb. Die Umsetzung zum Komplex mit dem vierzähligen Liganden war dabei allerdings mit einer geringeren Ausbeute von ca. 10% verbunden.

2.2.) oktaedrische Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe mit Titan und Silicium als Zentralatome

In Analogie zur Darstellung der Siliciumkomplexe des Acetylacetons wurden die wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketone mit der stöchiometrischen Menge an Titan- bzw. Siliciumtetrachlorid in abs. Methylenchlorid als Lösungsmittel umgesetzt.

Monomere oder geschlossene (d.h. ohne freie 1,3-Diketo-Funktionen) dimere Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums bzw. des Titans konnten mittels abs. n-Hexan ausgefällt werden.

Im Falle des Titans resultierten monomere oder dimere Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe mit Bis-Liganden, bei denen $n=8,9,10,11$ und 12 ist, für Silicium dagegen nur mit Bis-Liganden, bei denen $n=10$ und 11 ist.



M = Ti, Si

Der monomere oder dimere Charakter der isolierten Komplexe des Titans bzw. des Siliciums wurde neben der Löslichkeit in Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril und Dioxan durch deren analytische Zusammensetzung belegt.

Die ^1H -NMR-Spektroskopie zeigte, daß mit Titan als Zentralatom ein Gemisch aus cis- und trans-Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexen entsteht; mit Silicium als Zentralatom wurde dagegen nur einer der isomeren Komplexe gebildet. Eine Entscheidung, welches der beiden Isomeren vorlag, war nicht möglich.

Die oktaedrische Koordination der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums kann aufgrund eines Resonanzsignals im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei -193,3 ppm als gesichert betrachtet werden.

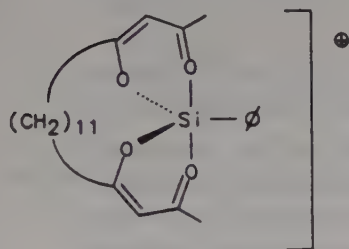
2.3.) kationischer pentakovalenter Siliciumkomplex mit 2,4,16,18-Tetraketononadecan ($n=11$)

Ein kationischer Siliciumkomplex mit pentakovalenter Koordination konnte in einer Umsetzung von Phenyl-bis-(penta-2,4-dionato)-silicium-pentachlorostannat mit 2,4,16,18-Tetraketononadecan in einem Lösungsmittelgemisch aus abs. Chloroform und abs. Ethanol hergestellt werden.

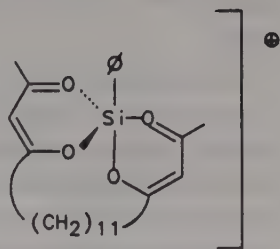
Die Koordination des 2,4,16,18-Tetraketononadecans über die Sauerstoffatome der beiden 1,3-Diketo-Funktionen zu dem Phenyl-(nonadeca-2,4,16,18-tetronato)-silicium-pentachlorostannat-Komplex wird durch die IR-Spektroskopie (Kombinationsschwingung für die olefinische C-C- bzw. Carbonylfunktion bei 1545 cm^{-1}) bestätigt.

Ein weiterer Beleg für die postulierte Struktur ist eine starke Absorptionsbande bei 290 cm^{-1} , die auf eine Sn-Cl-Deformationsschwingung des SnCl_5^- -Ions hinweist.

Für den kationischen pentakovalenten Siliciumkomplex sind folgende beiden Formen denkbar:



I



II

ø = Phenyl

Eine Entscheidung zwischen der Form I und II war nicht möglich. II erscheint aber als die wahrscheinlichere Form.

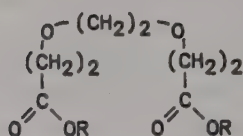
Es könnte auch sein, daß die trigonale Bipyramide stark in Richtung einer quadratischen Pyramide verzerrt ist, wie dies aus Röntgenstrukturanalysen pentakoordinierter Siliciumkomplexe bekannt ist (2).

Eine direkte Umsetzung des Bis-Liganden mit Phenyltrichlorsilan und Zinntetrachlorid in abs. Chloroform führte nicht zum gewünschten Ziel.

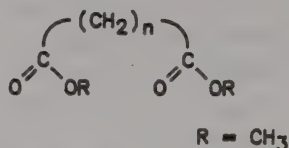
II.) 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecan als wasserlösliches Bis-1,3-Diketon und dessen Komplexbildung

1.) Darstellung von 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecan

Zur Darstellung des 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecans als wasserlöslichen Bis-Liganden wurde in Anlehnung nach I.1.) an Stelle der n-Alkan- α,ω -dicarbonsäure-dimethylester (n-Alkan = Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan) 4,7-Dioxa-decan-1,10-dicarbonsäure-dimethylester als Ausgangsverbindung gewählt.



4,7-Dioxa-decan-1,10-dicarbonsäure-dimethylester



n-Alkan- α,ω -dicarbonsäure-dimethylester

2.) Komplexbildung von 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecan mit Mangan(II) bzw. Silicium(IV) als Zentralatom

2.1.) Monomerer bzw. dimerer Mangan(II)-Komplex

Mit 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecan konnte ein Mangan(II)-Komplex, bei dem der Bis-Ligand über die Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen an das Zentralatom koordiniert, ebenfalls mittels einer Ligandenaustauschreaktion synthetisiert werden. Als Übergangsmetallkomponente wurde dabei Mangan(II)-acetylacetonat und als Lösungsmittel abs. Ethanol gewählt.

Der isolierte Komplex zeigt bei Raumtemperatur eine

gute Löslichkeit in N,N-Dimethylformamid und in Dimethylsulfoxid. Dies deutet darauf hin, daß die isolierte Verbindung als Monomeres bzw. geschlossenes Dimeres vorliegt.

2.2.) Phenyl-(7,10-dioxa-hexadeca-2,4,13,15-tetronato)-silicium-pentachlorostannat

Wie mit 2,4,16,18-Tetraketononadecan als wasserunlöslichem Bis-Liganden konnte ebenfalls mit 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecan ein pentakoordinierter Siliciumkomplex in einer Umsetzung mit Phenyl-bis-(penta-2,4-dionato)-silicium-pentachlorostannat hergestellt werden.

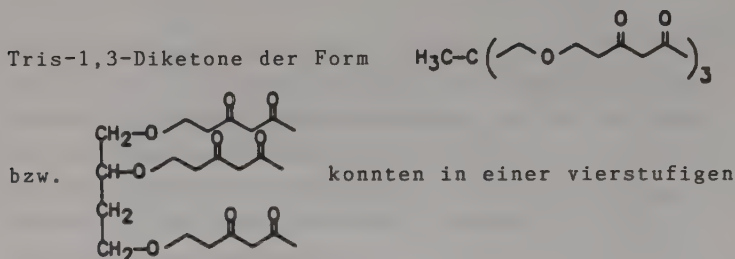
Die Koordination des Bis-Liganden über die Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen an das Silicium kann im IR-Spektrum anhand einer Kombinationsschwingung bei 1540 cm^{-1} erkannt werden;

außerdem tritt in einem Wellenzahlenbereich über 1600 cm^{-1} keine C=O-Absorptionsbande auf.

Hinsichtlich der Struktur gelten die gleichen Überlegungen wie bei dem pentakoordinierten Komplex mit dem wasserunlöslichen Liganden.

III.) Wasserlösliche Tris-1,3-Diketone als sechszählige Komplexligenanden

1.) Die Darstellung wasserlöslicher Tris-1,3-Diketone



Reaktionsfolge

(Triol $\longrightarrow$ Anlagerung von Acrylnitril im Basischen $\longrightarrow$ saure Verseifung $\longrightarrow$ Methylierung $\longrightarrow$ "modifizierte" Claisen-Kondensation)

dargestellt werden.

Diese "linearen" Tris-Liganden zeigen eine gute Wasserlöslichkeit. Der hygroscopische Charakter dieser Verbindungen ist wahrscheinlich auf die Ausbildung kronenether-ähnlicher Systeme und der damit verbundenen Möglichkeit zur Einlagerung von H_2O -Molekülen in intramolekulare Hohlräume (stabilisiert durch Wasserstoffbrücken-Bindungen) zurückzuführen.

2.) Komplexbildung gegenüber Silicium und Übergangsmetallen

2.1.) 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan und 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan als Komplexligenanden für Übergangsmetalle

Entsprechend zu Bis-1,3-Diketonen wurden niedermolekulare Übergangsmetallkomplexe mit Tris-1,3-Diketonen mittels einer Ligandenaustauschreaktion synthetisiert. Dabei wurde 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan mit Mangan(III)-, Chrom(III)- und Eisen(III)-acetylacetonat bzw. 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-

-dion-1-oxy)-n-butan mit Mangan(III)-acetylacetonat in abs. Ethanol als Lösungsmittel umgesetzt.

Es konnten mit beiden Tris-Liganden geschlossene Tris-1,3-Diketonato-Komplexe mit Übergangsmetallen erhalten werden.

Einen Beweis hierfür erbrachte die IR-Spektroskopie, die bei den erhaltenen Übergangsmetallkomplexen im Vergleich zu den freien Tris-Liganden keine Absorptionsbande für die OH-Valenzschwingung zeigt; auch tritt keine Absorptionsbande für eine Carbonylfunktion über 1600 cm^{-1} auf.

Das Lösungsverhalten der isolierten Übergangsmetallkomplexe in organischen Solventien läßt vermuten, daß mit Mangan(III) gegenüber Eisen(III) bzw. Chrom(III) als Zentralatom Komplexe mit einem etwas höheren Molekulargewicht entstehen.

Die analytischen Ergebnisse der Tris-1,3-Diketonato-Komplexe deuten darauf hin, daß neben dem oktaedrisch koordinierten Zentralatom noch weitere Metallkationen in intramolekulare Hohlräume der Tris-Liganden aufgrund deren kronenether-ähnlichen Struktur eingebaut sind. Als Ladungsausgleich für die isolierten Komplexe wären OH^- -Ionen denkbar, die aus dem in den Tris-1,3-Diketonen eingeschlossenen Wasser resultieren.

2.2.) kationischer Siliciumkomplex mit 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan als Ligand

Bei der Umsetzung von Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-tetrachloroferrat mit 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan (wenig symmetrischer Tris-Ligand) in einem Lösungsmittelgemisch aus abs. Chloroform und abs. Ethanol entstand ein kationischer Siliciumkomplex, der mittels abs. n-Hexan ausgefällt werden konnte.

Als Nachweis für die Koordination des Tris-Liganden

über die Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen an das Silicium als Zentralatom diente wiederum die IR-Spektroskopie.

Während im Vergleich zu dem freien Tris-Liganden die Absorptionsbande bei 3250 cm^{-1} für die OH-Valenzschwingung deutlich schwächer wird und eine mittelstarke Absorptionsbande für die Kombinationsschwingung (Carbonyl- bzw. olefinische C-C-Funktion) bei 1515 cm^{-1} auftritt, kann eine zusätzliche Absorptionsbande bei 1690 cm^{-1} (freie Carbonylfunktion) beobachtet werden.

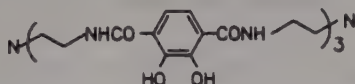
Die IR-Spektroskopie deutet demnach zusammen mit analytischen Ergebnissen darauf hin, daß neben einer intramolekularen Komplexbildung auch eine intermolekulare Komplexbildung zu oligomeren Siliciumkomplexen eintritt.

Bei einer analogen Umsetzung des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans als symmetrisches Tris-1,3-Diketon konnte ausschließlich eine intermolekulare Komplexbildung festgestellt werden (vergl. Seite 144).

IV.) bicyclischer o-Diphenolligand und die Komplexbildung mit Silicium

1.) Die Synthese eines bicyclischen o-Diphenolliganden

Folgender bicyclische o-Diphenolligand



konnte in einer Synthese über fünf Stufen dargestellt werden.

Ausgehend von Tris-(2-aminoethyl)-amin und von 2,3-Dimethoxy-4-carbmethoxy-benzoylchlorid entstand das N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-N'-benzoylamidoethyl)-amin. Nach einer alkalischen Verseifung und einer Überführung des Trinatriumsalzes in das Trichlorid konnte mittels Tris-(2-aminoethyl)-amin nach dem Verdünnungsprinzip eine Cyclisierung erreicht werden.

2.) oktaedrischer Siliciumkomplex mit dem bicyclischen o-Diphenolliganden

Zur Synthese eines monomeren Siliciumkomplexes wurde der bicyclische o-Diphenolligand (abgekürzt: N_2LH_6) mit Tetraethoxysilan und abs. Triethylamin in abs. Ethanol als Lösungsmittel umgesetzt.

Eine Koordination des bicyclischen Liganden über die o-Diphenol-Gruppierungen an das Silicium als Zentralatom zeigt ein Vergleich des IR-Spektrums des isolierten Siliciumkomplexes mit dem des freien Tris-Liganden. Während der freie Tris-Ligand bei 3380 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande zeigt, findet man im Falle des Siliciumkomplexes nur eine schwache Absorptionsbande bei 3300 cm^{-1} . Die mittelstarken Absorptionen bei 810 cm^{-1} und bei 830 cm^{-1} (Schulter) deuten auf die Si-O-Valenzschwingung hin.

Die spektroskopischen und analytischen Befunde stehen nicht im Widerspruch zu einem monomeren hexakoordinierten Siliciumkomplex, bei dem in intramolekulare Hohlräume Lösungsmittelmoleküle (Ethanol) eingelagert sind.

Zur Absicherung folgender Struktur

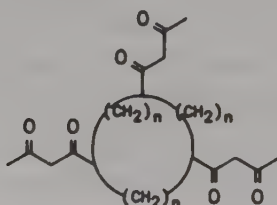


sind jedoch noch weitere Untersuchungen erforderlich.

V.) Versuche zur Herstellung cyclischer Tris-1,3-Diketone

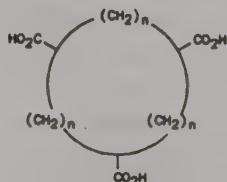
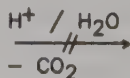
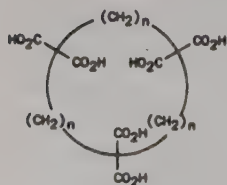
Die Synthese sechszähliger cyclischer Tris-1,3-Diketone

folgender Form



mit $n = 6, 8$

konnte in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht realisiert werden. Eine im Syntheseverlauf nach der Cyclisierung notwendige Decarboxylierung einer Hexacarbonsäure zu einer Tricarbonsäure konnte nach klassischen Methoden nicht erreicht werden.



$n = 6, 8$

Ein Grund hierfür liegt vermutlich darin, daß der für eine Decarboxylierung notwendige Angriff eines Protons aus sterischen Gründen erschwert ist.

Aus Zeitgründen konnte daher die drittletzte Stufe der Synthese dieser cyclischen Tris-1,3-Diketone nicht abgeschlossen werden.

B. Problemstellung

Die Erde besteht, unter der Annahme, daß der Erdkern aus Eisen und Nickel zusammengesetzt ist, zu 13,8 Gewichtsprozent aus Silicium. Damit steht dieses Element nach Sauerstoff und Eisen an dritter Stelle der Häufigkeitsrangliste.

Betrachtet man nur die Erdrinde, die sog. Lithosphäre, so ist Silicium mit 27,6 Gewichtsprozent vertreten, im "Boden" mit 33,0 Gewichtsprozent und selbst in der Hydrosphäre und Atmosphäre sind nicht unerhebliche Mengen siliciumhaltiger Verbindungen nachweisbar (3).

Silicium ist also in der uns zugänglichen abiotischen Welt das zweithäufigste Element. Es erhebt sich daher die Frage, ob Silicium nur anorganisch bedeutend ist oder ob es ein lebensnotwendiges Spurenelement darstellt.

So einfach diese Frage zunächst klingt, so kompliziert erweist sich allerdings deren Beantwortung.

Analytisch findet man Silicium in Spuren in nahezu allen Geweben und Organen in zum Teil beachtlichen, aber stark wechselnden Mengen. Ein großer Teil dieses Siliciums muß daher biologisch indifferent sein, weil sich mit den stark wechselnden Mengen keine Änderung in den biologischen Prozessen erkennen lassen.

Die schwierige Aufgabenstellung lautet daher, wie man die Notwendigkeit als Spurenelement nachweisen kann, wenn häufig ein riesiger Überschuß davon vorhanden ist. Darin dürfte die Ursache liegen, daß heute noch keine befriedigende Antwort gegeben werden kann.

Viele Befunde deuten darauf hin, daß Silicium bzw. SiO_2 nicht nur als passives Ein- und Ablagerungsprodukt anzusehen ist, sondern vielmehr aktiv in physiologische Prozesse eingreifen kann. Diese sind wahrscheinlich sowohl normaler wie pathologischer Natur.

Eine ausgeprägte Siliciummangel-Erkrankung ist aber bisher nicht bekannt geworden. Man ist daher auf Experimente mit künstlichen Bedingungen angewiesen.

Einen wichtigen Beitrag in dieser Beziehung hat E.M. Carlisle erbracht (4). Sie konnte in Tierversuchen weitgehend sicherstellen, daß Siliciumverbindungen für das Wachstum und die Entwicklung von Knochen eine wichtige Bedeutung zukommt.

Werden beispielsweise Küken über eine Dauer von einer bis zwei Wochen mit einer annähernd Silicium-freien Diät^{*)} ernährt, so kann festgestellt werden, daß die Knochen vermindert wachsen und besonders brüchig sind.

In diesem Zusammenhang ergaben Untersuchungen von isolierten Knochenbildungszellen (Osteocyten), daß Silicium neben Calcium, Phosphor und Magnesium im Cytoplasma dieser Zellen angereichert ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß eine Anhäufung von Silicium und Calcium in den Mitochondrien der Knochenbildungszellen eintritt, bevor eine extrazelluläre Ossifikation stattfindet.

Andere Symptome waren weniger charakteristisch, wie z.B. eine Anämie der Schleimhäute und eine Atrophie aller Organe bei Küken.

Viele Untersuchungen sprechen dafür, daß Siliciumverbindungen auch für die normale Funktionstüchtigkeit von Epithel- und Bindegeweben wesentlich sind, da sie diesen insbesondere Festigkeit, Elastizität und eine gewisse Undurchlässigkeit verleihen.

Vieles spricht dafür, daß z.B. Siliciumdioxid in offenen Wunden oder im Zusammenhang mit absterbenden Zellen die Kollagenbildung stark anregt. Von vielen Forschern wird ein solcher Prozeß als Primärschritt bei der Ausbildung

^{*)} Bei der Herstellung der Silicium-freien Diät wurde zur Konfektionierung des Aminosäure/Kohlehydrat-Gemisches ein besonders hochwertiges Speiseöl verwendet.

Wie sich nachträglich herausgestellt hat, waren diesem aber als "Antispratzmittel" Silicone, also Silicium-haltige Verbindungen zugesetzt. Die Diät war daher nicht völlig Silicium-frei; die Ergebnisse können trotzdem als signifikant verwertet werden.

der Silikose angesehen (5). Es handelt sich hierbei um einen erhöhten Siliciumgehalt in der Lunge, der auf eine Einatmung fibrinogen wirkenden Staubes von Quarz zurückzuführen ist. Die Makrophagen (Riesenfresszellen) nehmen die Quarzkörner auf und werden durch den Quarz abgetötet. Wegen der geringen Löslichkeit erfolgt erneut eine Phagocytose und ein erneutes Absterben der Phagocyten. Der ganze Prozeß kann sich vielfach wiederholen und regt eine massive Kollagenbildung an.

Kulturgeschichtlich ist hierbei interessant, daß die Sklavenjäger zur unverwischbaren Kennzeichnung den neugefangenen Sklaven auf beiden Wangen einen tiefen Schnitt beigebracht und den Schnitt mit feinem Quarzsand eingerieben hatten. Die biologische Reaktion war die Ausbildung eines massiven Kollagenwulstes, der lebenslang als herausragende Narbe sichtbar war. Die theoretische Deutung dazu ist nicht unumstritten.

Manche Autoren nehmen an, daß Silicium in Epithel- und Bindegewebe innerhalb und zwischen Polysaccharidketten makromolekulare Ketten- bzw. Brückenstrukturen ausbildet; d.h. Silicium verbindet die Polysaccharidketten zu Proteinen und beeinflußt somit die Ausbildung von Kollagenfasern.

Vielfach wird auf Zusammenhänge zwischen einem möglichen Siliciumstoffwechsel, dessen Veränderungen und dem Altern hingewiesen.

J.G.Leslie, T.K.Kung-Ying und T.H.McGavack (6) stellten eine Abhängigkeit der Siliciumkonzentration in verschiedenen Geweben vom Alter der Lebewesen fest.

So nimmt der Siliciumgehalt der Aorta und der Haut mit zunehmendem Alter ab, während der Siliciumgehalt des Gehirns, der Leber, der Milz und des peribronchialen Lymphknoten zunimmt. Unverändert bleibt dagegen der Siliciumgehalt in den Muskeln und den Sehnen.

Es könnte auch sein, daß Silicium eine entscheidende Rolle im Zusammenhang mit dem Erinnerungsvermögen spielt. Im gesunden Gehirn ist Silicium in einer relativ hohen Konzentration vorhanden und bezogen auf das Auflösungsvermögen

von Mikrosonden ist die Silicium-Verteilung homogen. Parallel zur Entwicklung der Altersvergeßlichkeit wird diese homogene Silicium-Verteilung gestört. Besonders massive Agglomerationen von Silicium findet man bei Erkrankungen des Alzheimer-Syndroms, einer besonderen Form von Vergeßlichkeit.

Möglicherweise ist die Silicium-Entblößung weiter Bereiche und die Zusammenlagerung zu Plaques aber nur eine unspezifische Sekundärfolge des vermuteten Chromosomenschadens.

Eine wichtige Frage im Zusammenhang mit einer biologischen Bedeutung des Siliciums ist die Frage nach einem aktiven Siliciumstoffwechsel. Da Silicium praktisch ubiquitär ist, kann es sich in Pflanzen auch durch Verdunstungsprozesse anreichern, in anderen Lebewesen durch Adsorptionsprozesse oder durch Fällungsprozesse an Strukturen mit lokal stark erniedrigten pH-Werten.

In all diesen Fällen läge kein aktiver Siliciumstoffwechsel vor.

Man muß aber wohl mit Sicherheit annehmen, daß auch ein aktiver Siliciumstoffwechsel existiert, d.h. ein aktiver Anreicherungs- und Transport-Mechanismus. Als kritische Vertreter hierfür können die Kieselalgen und Kiesel Schwämme angesehen werden, bei denen ohne Verdunstungsmöglichkeit Aufkonzentrierungsfaktoren von 100 bis 10 000 beobachtet werden.

Abgesehen von diesen definierten Strukturen mit SiO_2 als Gerüstbildner gibt es bis heute leider keine Möglichkeit, die Lokalisierung des Siliciums im Gewebe bei sehr niedriger Konzentration mit hinreichender Auflösung sicherzustellen. Solche niedrige Konzentrationen mußte man wohl bei Spurenelementfunktionen erwarten.

Bei einigen Spurenelementen ist diese Lokalisierung durch die Überführung in sehr stabile, spezifische Komplexe gelungen. In den Komplexliganden wurden dabei fluoreszierende Molekülgruppen eingeführt, so daß der Nachweis mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie in situ vorgenommen werden konnte (z.B. bei Selen).

Versucht man, diese Überlegung auf Silicium zu übertragen, so fällt auf, daß zur Komplexchemie des Siliciums relativ wenig bekannt ist. Erst in den letzten zwanzig Jahren sind mehrere Liganden bekannt geworden. Die meisten von diesen bilden allerdings auch mit Aluminium oder Metallionen stabile Komplexe aus. Insgesamt liegt noch keine befriedigende Stoffsammlung vor.

In der vorliegenden Doktorarbeit wurde daher versucht, einen Beitrag zu diesem Problem zu liefern.

Als Komplexliganden für das Silicium kommen in wäßrigen Systemen praktisch nur das Fluorid bzw. das Brenzcatechinato-Dianion in Frage. In nicht-wäßrigen Systemen bilden auch Tropolone, Hydroxy-pyridin-N-oxid und 1,3-Diketone relativ stabile oktaedrische Siliciumkomplexe, allerdings als Kationen aus.

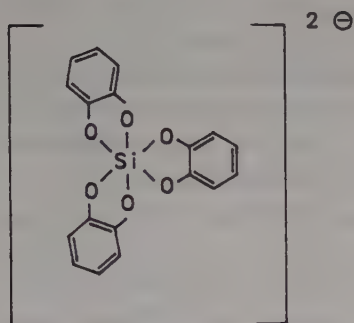
Nach allgemeinen Überlegungen sollte dabei aufgrund des zu erwartenden Chelateffektes die Stabilität von Siliciumkomplexen zunehmen, indem zweizählige Liganden, wie 1,3-Diketone, Tropolone bzw. Brenzcatechin über eine Alkylkette zu sechszähligen Liganden verbunden werden. Einen ersten Beweis dafür hat B. Wolff (7) erbracht. Er synthetisierte in seiner Doktorarbeit lineare Bis- bzw. Tris-Brenzcatechinato-Liganden und erhielt bei Komplexbildungsreaktionen anionische Siliciumkomplexe.

Eine andere grundsätzliche Möglichkeit ist die Synthese kationischer β -Ketoenolat-Komplexe bzw. Tropolonat-Komplexe des Siliciums mit entsprechenden Tris-Liganden. Gegenüber Tropolonato-Komplexen bilden β -Ketoenolat-Komplexe sechsgliedrige Chelatringe aus, was über die Koordination der Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen zu kationischen Siliciumkomplexen führt.

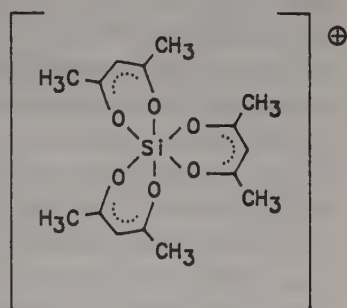
Bei diesen Tris- β -Ketoenolat-Komplexen kann im Gegensatz zu analogen Tris-Tropolonato-Komplexen (Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe) eine weitgehend reguläre hexakovalente Struktur erreicht werden.

In der nachfolgenden Abbildung ist ein anionischer Tris-

Brenzcatechinato-Komplex einem kationischen Tris-Acetylacetonato-Komplex des Siliciums gegenübergestellt.



anionischer Tris-Brenzcatechinato-Komplex des Siliciums



kationischer Tris-Acetylacetonato-Komplex des Siliciums

Es lag daher nahe, in der vorliegenden Arbeit eine Komplexbildung auf der Basis von 1,3-Diketonen aufzubauen. Speziell sollte das Komplexierungsverhalten von Bis- bzw. Tris-Liganden, bei denen Acetylacetonat-Einheiten linear über eine Alkylkette miteinander verbunden sind, untersucht werden.

Eine wünschenswerte Voraussetzung für diese Liganden ist deren Wasserlöslichkeit, da bei einer Komplexbildung in Gewebeschnitten Wasser als Lösungsmittel benötigt wird. Organische Lösungsmittel könnten nämlich zur Extraktion von Lipiden und damit zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen.

Ein geeigneter wasserlöslicher Ligand könnte im Überschuß so auf einen Gewebeschnitt gebracht werden, daß an der Stelle von Kieselsäure bzw. höheren Aggregaten der Kieselsäure spezifische hexakovalente Siliciumkomplexe entstehen.

Wird das Ligandensystem zusätzlich mit einer fluoreszierenden Gruppierung markiert, so kann Silicium nach einem anschließenden "Auswaschen" der somit präparierten Gewebeprobe mittels der Fluoreszenzmikroskopie nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ bestimmt werden.

Um die Wasserlöslichkeit der Tris-1,3-Diketone zu erreichen, müssen die zwischen den 1,3-Diketo-Funktionen liegenden aliphatischen Ketten genügend hydrophil sein, was durch "Oxyethylen-Gruppierungen" ermöglicht werden sollte.

Um mehrzählige Chelatliganden zu erhalten, muß wohl auch die Länge der verbindenden Kette zwischen den 1,3-Diketo-Gruppierungen beachtet werden. Nur wenn sich spannungsfreie Ringe ausbilden können, sollten sich monomere Komplexe bilden können und die Ausbildung oligomerer bzw. polymerer Siliciumkomplexe verhindert werden.

Eine andere Möglichkeit, um die Entstehung oligomerer oder polymerer Derivate zu verhindern, könnte darin liegen, die 1,3-Diketo-Gruppierungen in Ringsysteme einzubauen.

Komplexe mit 1,3-Diketonen und Titan als Zentralatom haben sich als wirksame Krebsbekämpfungsmittel erwiesen.

Ausgangspunkt dieser Forschungsrichtung ist der cis-Dichlorodiammin-Komplex von Platin (8), (9), (10).

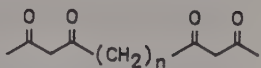
Als entscheidender Nachteil dieser Platinverbindung erwies sich, daß das Arzneimittel bei Krebserkrankungen in einer sehr hohen Dosis verabreicht werden muß, so daß dies zu einer gefährlichen Platin-Toxizität führen kann.

Deshalb wurde von einer Forschungsgruppe (11), (12) eine Verbindung untersucht, die in einer wesentlich geringeren Dosis eine gleichwertige antineoplastische Wirkung zeigt wie der cis-Dichlorodiammin-platin(II)-Komplex.

Es handelt sich dabei um den cis-Dichlorobis(1-phenyl-1,3-butadionato)-titan(IV)-Komplex (13). Dieser getestete Titankomplex zeigt speziell im Falle des Walker 256-Karcinoms eine antineoplastische Wirkung, wobei eine längere Überlebenszeit und eine niedrigere Toxizität als im Falle des cis-Platinkomplexes von großer Bedeutung sind.

Es wäre nun denkbar, die für eine Antitumorbehandlung notwendige Menge an Titanverbindung weiter zu reduzieren, wenn die beiden 1,3-Diketo-Liganden des Titankomplexes durch eine Oligomethylenkette miteinander verbunden werden.

Aus diesem Grunde wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben Silicium- auch einschlägige Titankomplexe mit Bis-

-1,3-Diketonen der allgemeinen Form 

(mit $n=8, 9, 10, 11$ und 12) als Liganden synthetisiert; ihre antineoplastische Wirkung wurde allerdings noch nicht überprüft.

C. Literaturübersicht

1. 1,3-Diketone als Komplexliganden

1.1. Struktur von Acetylaceton und die Möglichkeiten der Koordination an ein Zentralatom

Acetylaceton (abgekürzt: Hacac) als 1,3-Diketon kann aufgrund seiner Keto-Enol-Tautomerie (Abbildung 1) in fünf verschiedenen Formen (Abbildung 2) an ein Zentralatom koordiniert sein (14).

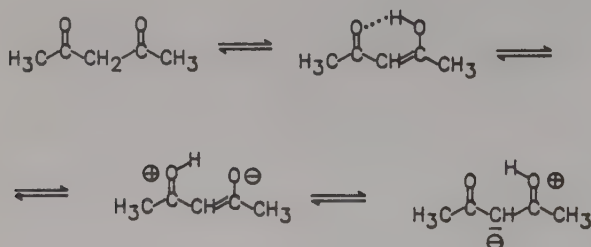


Abbildung 1: Die Keto-Enol-Tautomerie von Acetylaceton

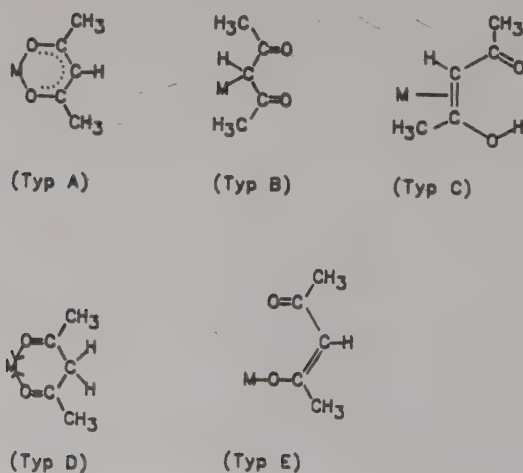


Abbildung 2: Die Möglichkeiten der Koordination des Acetylacetons an ein Zentralatom M

Diese verschiedenen Koordinationen des Acetylacetons an ein Zentralatom können mittels spektroskopischer Untersuchungen, vorwiegend unter Verwendung der IR-Spektroskopie voneinander unterschieden werden (15).

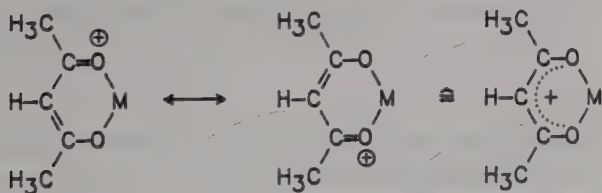
Am häufigsten wurden Komplexe untersucht, in denen das Acetylaceton als zweizähniger Ligand über die beiden Sauerstoffatome an ein Zentralatom gebunden ist (= Typ A in Abbildung 2).

Bei dieser Form der Koordination des Acetylacetons an ein Zentralatom bildet sich ein sechsgliedriger Ring mit pseudoaromatischem Charakter aus.

Dies konnte von M. Calvin und K.W. Wilson (16) durch die Messung von Stabilitätskonstanten an Acetylacetonaten und von J.P. Collman et al. (17) durch elektrophile Substitutionsreaktionen (z.B. Bromierung, Nitrierung, Acylierung) am Methinkohlenstoffatom des sechsgliedrigen Ringes gezeigt werden.

Außerdem kann anhand von Röntgenstrukturanalysen festgestellt werden, daß der Chelatring der Acetylacetonate eine planare Struktur besitzt und die zwei C-O-, die zwei M-O- bzw. C-C-Bindungslängen jeweils identisch sind (18).

Somit kann der Chelatring folgendermaßen dargestellt werden:



Neben den bekannten Übergangsmetallacetylacetonaten findet man diese Form der Koordination auch bei Halbmetallen, speziell bei Silicium.

Wie röntgenographische Untersuchungen erkennen lassen, zeigen allerdings die Übergangsmetallacetylacetonate keinen einheitlichen Bau.

Während Kupfer(II)-acetylacetonat vierfach koordiniert ist und monomer vorliegt, sind Kobalt, Nickel und Mangan in ihren zweiwertigen Acetylacetonaten sechsfach koordiniert; Kobalt(II)-acetylacetonat stellt dabei ein Tetrameres dar (19), Nickel(II)-acetylacetonat und wahrscheinlich auch Mangan(II)-acetylacetonat liegen trimer vor (20) (vergl. Abbildung 3).

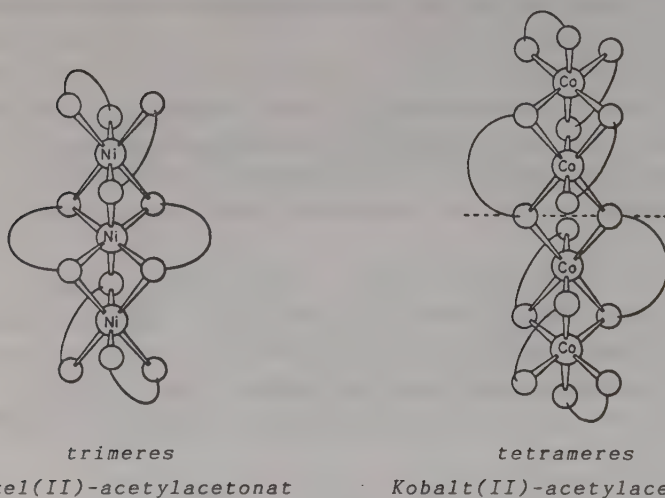


Abbildung 3:

Schematische Darstellung der Strukturen von Nickel(II)- bzw. Kobalt(II)-acetylacetonat (21); die freien Kreise bedeuten Sauerstoffatome und die verbindenden Bögen die restlichen Teile der Acetylacetonatringer.

In beiden Fällen sind die Metallatome jeweils mit zwei Acetylacetonat-Gruppierungen chelatartig verknüpft. Auf diese Weise erhält jedes Metallatom vier gleichwertige Sauerstoffatome aus den Acetylacetonat-Gruppierungen. Die Dimerisierung unter Ausbildung der Koordinationszahl

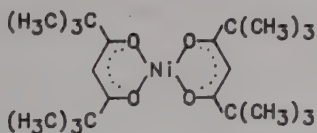
sechs erfolgt in der Weise, daß ein Teil der Sauerstoffatome dreibindig wirkt und somit jeweils zwei zentrale Metallatome miteinander verknüpft.

Das Tetramere des Kobalt(II)-acetylacetonats bzw. das Trimere des Nickel(II)-acetylacetonats sind sehr stabile Koordinationsverbindungen.

So kann im Falle des Nickel(II)-acetylacetonats erst bei Temperaturen um 200°C in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel eine nachweisbare Menge an Monomeren festgestellt werden.

Von Donormolekülen, wie beispielsweise dem Pyridin oder Wasser, wird das trimere Nickel(II)-acetylacetonat allerdings leicht unter Bildung sechsfach koordinierter Monomerer gespalten. Der dreibindige Sauerstoff geht dabei in zweibindigen über.

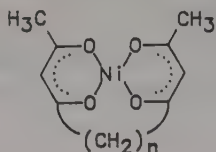
Werden die Methylgruppen der Acetylacetonatliganden andererseits durch raumerfüllende Gruppen, wie z.B. der Tertiärbutyl-Gruppe, ersetzt, so wird die Trimerisierung aus sterischen Gründen völlig unterbunden und es entsteht ein planarer monomerer Nickel(II)- β -Ketoenolat-Komplex



Verwendet man Gruppen, die in ihrem Raumbedarf zwischen der Methyl- und der Tertiärbutyl-Gruppe liegen, so kann man temperatur- und konzentrationsabhängige monomer-trimer-Gleichgewichte beobachten, wenn in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln gearbeitet wird (22).

Die Synthese eines monomeren Nickel(II)-Komplexes sollte ebenfalls erreicht werden, indem die beiden Acetylacetonatringe jeweils an der Stelle einer Methylgruppe durch

eine Oligomethylenkette miteinander verbunden werden:



Eine Voraussetzung hierfür ist allerdings die Länge der Oligomethylenkette, so daß eine intramolekulare Komplexbildung ermöglicht wird;

eine zu kurze bzw. zu lange Oligomethylenkette würde die Ausbildung von Polymerkomplexen begünstigen.

C. 1.2. Acetylaceton als Komplexligand für Übergangsmetalle

Seit dem Bekanntwerden der ersten Acetylacetonate in den Jahren 1887 - 1894 durch A.Combes (Natrium-, Beryllium-, Magnesium-, Aluminium-, Blei-, Eisen-, Kupfer-, Nickel- und Kobaltacetylacetonat) (23) wurden weitere zahlreiche Elemente des Periodensystems, allgemein alle Metallgruppen, einschließlich der Lanthanoiden und Actinoiden, durch Acetylaceton komplexiert (24), (25), (26).

Die Synthesemethode für die Metallacetylacetonate besteht darin, ein Metallsalz und Acetylaceton, das in polaren und unpolaren Lösungsmitteln löslich ist, in Lösung zu bringen und dann gegebenenfalls den pH-Wert zu erhöhen. Im einfachsten Fall kann das Lösungsmittel Wasser sein.

Auf diese Weise wird beispielsweise Mangan(II)-acetylacetonat synthetisiert, indem eine wäßrige Lösung von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit der stöchiometrischen Menge an Acetylaceton in einer alkoholischen oder wäßrigen Lösung umgesetzt wird (27), (28):



Nach der Einstellung des pH-Wertes auf ca. 8,0 beginnt das Übergangsmetallacetylacetonat als Dihydrat auszufallen. Zur Entwässerung wird das Produkt im Vakuum erhitzt.

Eine andere Möglichkeit der Darstellung von Metallacetylacetonaten ist die Umsetzung des Metallsalzes, z.B. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, mit Ammoniak und Acetylaceton in wasserfreiem Tetrahydrofuran (29):



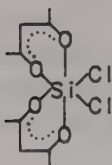
Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Ammoniumnitrats erhält man das wasserfreie trimere Nickel(II)-acetylacetonat.

C. 1.3. Acetylaceton als Komplexligand für Silicium

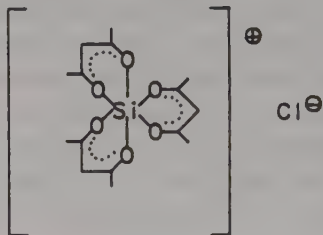
D.W.Thompson (30) konnte bei der Umsetzung von Silicium-tetrachlorid mit Acetylaceton in abs. Methylenchlorid als Lösungsmittel sowohl einen neutralen als auch einen geladenen oktaedrischen Siliciumkomplex isolieren.

Während der neutrale Siliciumkomplex direkt nach der Zugabe von Siliciumtetrachlorid zu einer Lösung des Acetylacetons in abs. Methylenchlorid isoliert werden kann, fällt der ionische Siliciumkomplex erst nach der Zugabe von abs. n-Hexan aus.

Diese beiden Siliciumkomplexe zeigen folgende Struktur



neutraler Siliciumkomplex

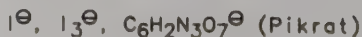
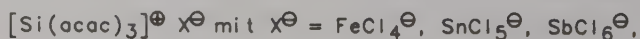


ionischer Siliciumkomplex

Erstmals konnte jedoch von W.Dilthey (31) dieser kationische Siliciumkomplex isoliert werden, indem er Acetylaceton und Siliciumtetrachlorid in abs. Chloroform als Lösungsmittel umsetzte.

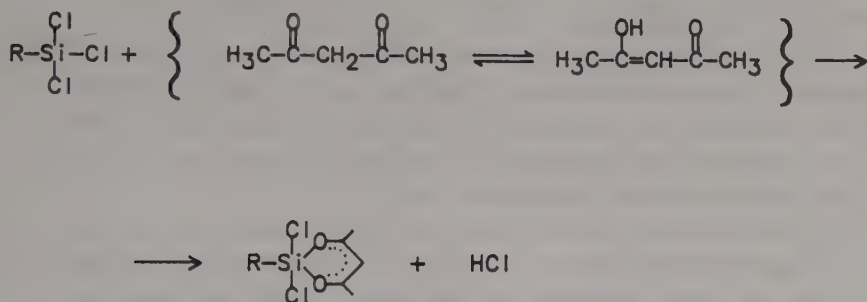
Dieser Komplex tendiert allerdings aufgrund der ungünstigen Größenverhältnisse von Anion zu Kation zu Zersetzungsreaktionen.

Eine Stabilisierung von $[\text{Si}(\text{acac})_3]^+\text{Cl}^-$ kann erreicht werden, indem das relativ kleine Cl^- bzw. HCl_2^- durch große Anionen substituiert wird; es entstehen somit folgende stabile Siliciumkomplexe



Eine Vielzahl weiterer Siliciumkomplexe mit Acetylaceton als Liganden konnte von R.West (32) synthetisiert werden.

Bei der Umsetzung von Phenyl- bzw. Methyltrichlorsilan mit Acetylaceton resultieren ebenfalls Siliciumkomplexe, in denen das Acetylaceton über seine beiden Sauerstoffatome an das Silicium koordiniert ist:



R = CH₃ oder Phenyl

Die Ausbildung des Siliciumkomplexes mit R=Phenyl sollte dabei gegenüber dem entsprechenden mit R=Methyl begünstigt sein, da die Phenylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe einen -I-Effekt besitzt und somit die Acidität des Siliciums erhöht.

Inwieweit bei der Umsetzung von Phenyl- bzw. Methyltrichlorsilan mit zwei Äquivalenten an Acetylaceton ein neutraler Siliciumkomplex mit hexakovalenter Koordination bzw. ein kationischer Siliciumkomplex mit pentakovalenter Koordination entsteht, hängt von der Wahl des Lösungsmittels ab (32).

Wird diese Reaktion in einem polaren Lösungsmittel durchgeführt, so entsteht überwiegend der kationische Siliciumkomplex, der mittels eines unpolaren Lösungsmittels ausgefällt werden kann.

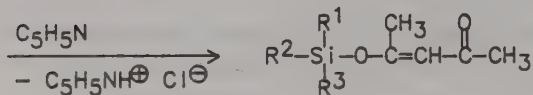
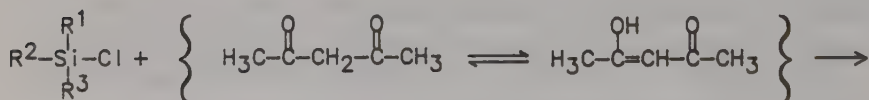
Wird dagegen von vorneherein mit einem relativ unpolaren Lösungsmittel, wie beispielsweise dem Diethylether, gearbeitet, so kann direkt der neutrale Siliciumkomplex iso-

liert werden.

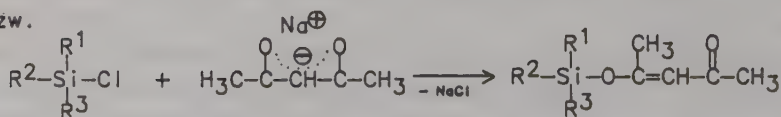
Eine Stabilisierung kann auch wie im Falle des Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-chlorids erreicht werden, indem im ionischen Siliciumkomplex ein komplexes Anion, wie beispielsweise FeCl_4^- , SnCl_5^- oder $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7^-$ (Pikrat) gewählt wird. Wahrscheinlich spielt hier das Größenverhältnis von Kation zu Anion eine Rolle und die Stabilität wird größer, wenn das Anion größer und mit dem Kation vergleichbar wird.

R.West stellte in seinen Untersuchungen weiterhin fest, daß eine Koordination des Acetylacetons an das Silicium über seine beiden Sauerstoffatome nur für den Fall gegeben ist, daß das Acetylaceton mit den Verbindungen der Monoorgano-halogen-silane umgesetzt wird.

Wird dagegen Acetylaceton mit den Verbindungen der Di- und Triorgano-halogen-silane umgesetzt, so findet eine Koordination des Acetylacetons an das Siliciumatom über nur ein Sauerstoffatom statt (vergl. Typ E in Abbildung 2):



bzw.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Phenyl oder Methyl}$

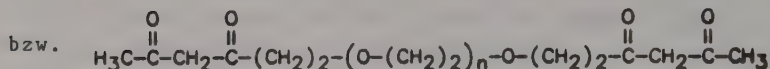
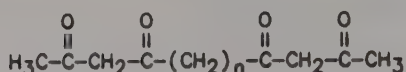
$\text{R}^3 = \text{Phenyl oder Methyl oder Chlor}$

In Analogie zu Acetylaceton wurden von G.Schott und K.Golz (33) ähnliche Ergebnisse mit Benzoylaceton und Dibenzoylmethan als Liganden für Siliciumkomplexe erzielt.

C. 2. Bis-1,3-Diketone als vierzählige Liganden

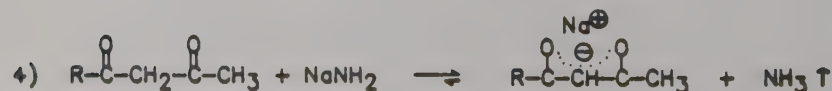
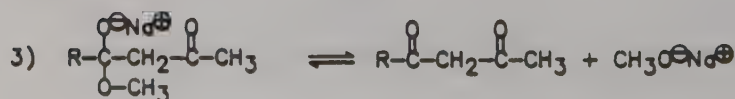
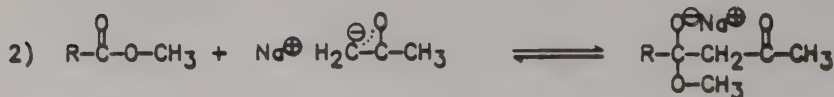
C. 2.1. Allgemeiner Syntheseweg für Bis-1,3-Diketone

Eine Möglichkeit, Bis-1,3-Diketone der allgemeinen Form



zu synthetisieren, bietet die Claisen-Kondensation (34). Den Ausgangspunkt stellt dabei jeweils der entsprechende Diester (bzw. nach Veresterung die entsprechende Disäure) und Aceton als C/H-acide Komponente dar. Zugleich werden vier Äquivalente an Base (Natriumamid) benötigt.

Der Reaktionsverlauf läßt sich dann in folgenden vier Schritten angeben (der Mechanismus ist der Einfachheit halber mit nur einer Estergruppe skizziert):



Das klassische Vorgehen der Claisen-Kondensation sieht dabei folgendermaßen aus, daß der Diester und Aceton in trockenem Ether vorgelegt werden und Natriumamid in der Kälte portionsweise zugegeben wird.

Aufgrund der schlechten Kontrollierbarkeit des Reaktionsablaufs bringt diese Methode allerdings einige Nachteile mit sich:

- 1.) die Dieckmann-Kondensation bzw. eine intermolekulare Ester/Ester-Kondensation, da der Diester zusammen mit dem Aceton vorgelegt wird;
- 2.) eine Amidbildung zwischen dem Diester und Natriumamid, da das Natriumamid portionsweise zugegeben wird und somit die Reaktionstemperatur nur schwierig kontrolliert werden kann (lokale "Überhitzung").

Um diese Punkte, die die Ausbeute der Claisen-Kondensation in einer nicht vernachlässigbaren Weise verringern, weitgehend zu eliminieren, wurde die Claisen-Kondensation modifiziert.

Das synthetische Vorgehen sieht dann folgendermaßen aus:

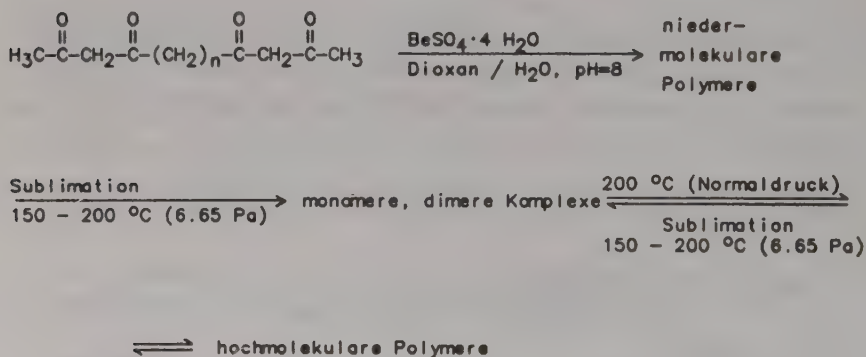
1. Schritt: das Natriumamid wird als Base in möglichst viel abs. Diethylether suspendiert;
2. Schritt: zu dieser Suspension wird abs. Aceton (gelöst in abs. Diethylether) langsam getropft, so daß die Reaktionstemperatur bei 0-5°C liegt (Ausbildung des Natrium-Aceton-Enolats);
3. Schritt: der Diester (ebenfalls in abs. Diethylether gelöst) wird zugetropft, so daß die Reaktionstemperatur gut kontrollierbar ist und nicht über 5°C ansteigt.

C. 2.2. Monomere Komplexe mit Bis-1,3-Diketonen als Liganden

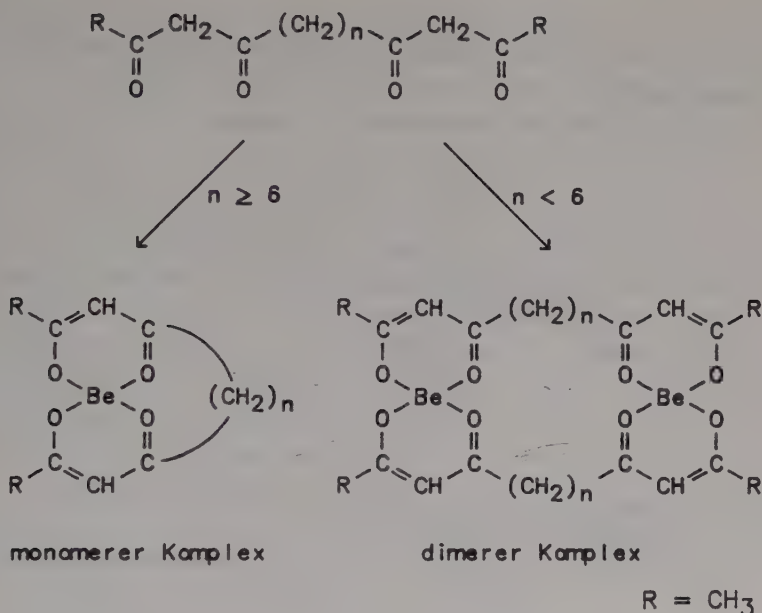
Makrocyclische monomere bzw. dimere Chelatkomplexe von Bis-1,3-Diketonen konnten bisher mit Beryllium und mit Kupfer als Zentralatom synthetisiert werden.

Die monomeren bzw. dimeren Beryllium-Komplexe konnten von R.W.Kluiber und J.W.Lewis (35), (36) durch eine Umsetzung von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit Bis-1,3-Diketonen und einer anschließenden Sublimation im Vakuum oder durch eine direkte Sublimation von polymeren Beryllium-Komplexen gewonnen werden.

Die Synthese monomerer und dimerer bzw. polymerer Beryllium-Komplexe mit Bis-1,3-Diketonen als Liganden läßt sich folgendermaßen skizzieren:



R.W.Kluiber und J.W.Lewis stellten bei der Synthese der Beryllium-Komplexe fest, daß der Anteil an monomerem bzw. dimerem Beryllium-Komplex von der Länge n der Methylenkette zwischen den beiden 1,3-Diketo-Funktionen abhängt; für den Fall, daß $n=6$ oder größer ist, resultiert überwiegend ein monomerer Komplex, ist dagegen n kleiner als sechs, so wird ein dimerer Komplex isoliert (siehe nachfolgende Darstellung).



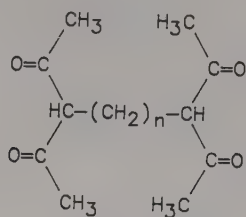
Mit Kupfer(II) als Zentralatom konnten monomere Komplexe mit Bis-1,3-Diketonen als Liganden von M.Bassetti, L.DeCola und L.M.Vallarino (37) synthetisiert werden.

Bei der Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit Bis-1,3-Diketonen in abs. Ethanol als Lösungsmittel konnte auch in diesem Fall festgestellt werden, daß die Ausbildung monomerer Kupfer(II)-Komplexe von der Länge n der Oligomethylenkette zwischen den beiden 1,3-Diketo-Funktionen abhängt.

Für eine Kettenlänge von n=8 und n=10 wurden polymere Kupfer(II)-Komplexe isoliert; ist dagegen n=12, so entsteht ein Gemisch aus polymeren und monomeren Komplexen und für n=14 kann ein monomerer Kupfer(II)-Komplex dargestellt werden.

M.Bassetti, L.DeCola und L.M.Vallarino erhielten dasselbe Ergebnis, indem sie die Bis-1,3-Diketone mit anderen in Ethanol löslichen Kupfer(II)-Salzen und mit Natriumacetat umsetzten.

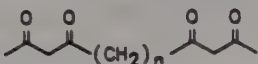
Mit vierzähligen Liganden, bei denen die beiden 1,3-Di-keto-Funktionen am mittelständigen Kohlenstoffatom über eine Oligomethylenkette miteinander verbunden sind



isolierten M.Bassetti et al. für $n=4, 6$ und 8 nur polymere Kupfer(II)-Komplexe.

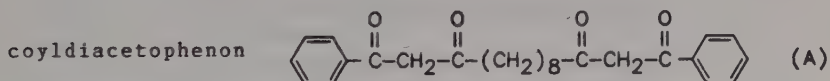
C. 2.3. Polymere Komplexe mit Bis-1,3-Diketonen als Liganden

Polymere Komplexe mit Bis-1,3-Diketonen der allgemeinen

Form  als Liganden wurden mit Beryll-

lium als Zentralatom hergestellt. R.W.Kluiber und J.W.Lewis (35), (36) erhielten diese polymeren Beryllium-Komplexe, indem sie Monomer- bzw. Dimerkomplexe bei Normaldruck auf 200°C erhitzen oder die Bis-Liganden mit konzentrierten Berylliumsalz-Lösungen umsetzten.

Es wurden allerdings nur polymere Chelatkomplexe mit Seba-

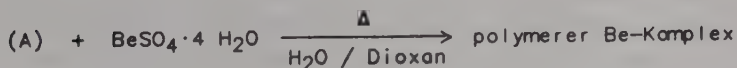


als vierzähliger Ligand näher untersucht.

E.H.Holst (38) gibt für diese Polymerkomplexe folgende Synthesemöglichkeiten an:

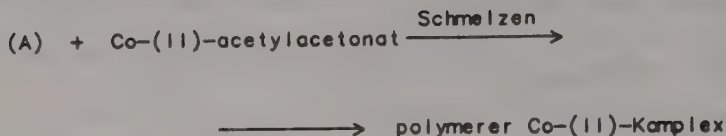
1.) Umsetzung von Sebacoyldiacetophenon mit einem Metallsalz in einem Wasser/Dioxan-Gemisch;

z.B.



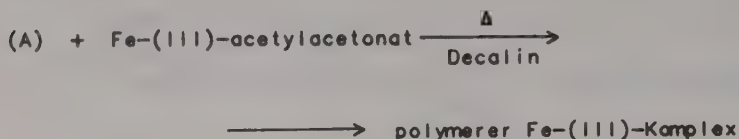
2.) Umsetzung von Sebacyldiacetophenon mit Acetylacetonaten in der Schmelze;

z.B.



3.) Umsetzung von Sebacyldiacetophenon mit Acetylacetonaten in Decalin als Lösungsmittel;

z.B.



Bei der Reaktion in wäßriger Lösung erhielt E.H.Holst (38) Hochpolymere, während die Schmelzpolymerisation etwas niedrigere Molekulargewichte für die Produkte liefert.

Die Polymerisation in Decalin als Lösungsmittel hängt in einer nicht eindeutigen Weise von verschiedenen Parametern (Reaktionszeit, eingesetzte Form des Metalls etc.) ab.

E.H.Holst synthetisierte auch polymere Chelatkomplexe mit Sebacyldiaceton, Succinoyldiacetophenon, Oxalyldiacetophenon, Terephthaloyldiaceton und Tetraacetylethan als vierzählige Liganden.

D. Verwendete Untersuchungsmethoden

1. Die IR-Spektroskopie als Nachweis für die Koordination der 1,3-Diketone an ein Zentralatom

Als Nachweis für eine erfolgte Koordination der 1,3-Diketone über die beiden Sauerstoffatome an ein Zentralatom erweist sich die IR-Spektroskopie als sehr wertvoll (15). Ein Vergleich des IR-Spektrums der isolierten Komplexe mit dem der freien 1,3-Diketone läßt folgende Unterschiede erkennen:

- a) die OH-Valenzschwingung des freien 1,3-Diketons, die von der Keto-Enol-Tautomerie herrührt, ist in der isolierten Koordinationsverbindung verschwunden;
- b) die Kombinationsschwingung aus olefinischer C=C- und Carbonyl-Valenzschwingung ist im Vergleich zum freien Liganden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

1.1. Das IR-Spektrum der Bis- bzw. Tris-1,3-Diketone

Bei den Bis- bzw. Tris-1,3-Diketonen als freie Liganden können im IR-Spektrum folgende charakteristische Absorptionsbanden beobachtet werden:

- 1.) eine breite Absorptionsbande für die OH-Valenzschwingung (Enol-Form) bei ca. $3200 - 3700 \text{ cm}^{-1}$; diese Absorptionsbande ist bei den wasserlöslichen Bis- bzw. Tris-1,3-Diketonen wesentlich stärker ausgeprägt, als dies bei den wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketonen der Fall ist.

Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß bei den wasserlöslichen Liganden durch die Anwesenheit von Oxyethylen- bzw. Oxymethylen-Gruppierungen zwischen den 1,3-Diketo-Funktionen und der damit verbundenen Mög-

lichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen die enolische Form inter- bzw. intramolekular stabilisiert werden kann;

- 2.) eine Kombinationsschwingung aus Carbonyl- und olefinischer C-C-Valenzschwingung (Keto- bzw. Enol-Form) bei $1600 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $1590 - 1600 \text{ cm}^{-1}$; diese Kombinationsschwingung liegt bei den wasserlöslichen Liganden bei niedrigeren Wellenzahlen ($1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), da aus dem unter 1.) diskutierten Grund die Enolform im Keto-Enol-Gleichgewicht überwiegt und somit der Carbonylfunktion eine nur geringe Bedeutung zukommt;
- 3.) eine symmetrische und asymmetrische Streckschwingung für die aliphatische bzw. olefinische C-H-Bindung bei $2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$;

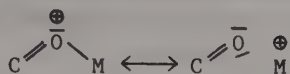
D. 1.2. Das IR-Spektrum der Koordinationsverbindungen mit Bis- bzw. Tris-1,3-Diketonen als Liganden

Bei Koordinationsverbindungen mit Bis- bzw. Tris-1,3-Diketonen als Liganden sollte im Vergleich zu den freien Liganden die Absorptionsbande für die OH-Valenzschwingung bei $3200 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum nicht mehr auftreten, da aufgrund der Koordination der Liganden über die Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen an ein Zentralatom keine OH-Gruppen mehr vorhanden sind.

Außerdem sollte die Absorptionsbande für die Kombinationsschwingung aus olefinischer C-C- und Carbonylvalenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen und zwar typischerweise in das Gebiet zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} verschoben sein (39).

Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom der Carbonyl-

gruppe aufgrund einer Resonanz mit dem Zentralatom



gelockert wird.

Je nach Koordinationsverbindung kann die Absorptionsbande für die Carbonylfunktion mit der für die olefinische C-C-Funktion überlagert sein (Kombinationsschwingung) oder von dieser abgesetzt sein.

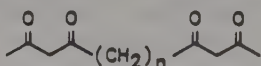
Für den Fall, daß diese beiden Absorptionsbanden im IR-Spektrum aufgelöst sind, liegt die Absorptionsbande für die Carbonylfunktion zwischen 1562 und 1550 cm^{-1} und die für die C=C-Funktion bei 1515 cm^{-1} .

Diese Verschiebung der Carbonyl- bzw. olefinischen C-C-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen kann vorwiegend bei den Koordinationsverbindungen mit den wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketonen festgestellt werden.

Für die Koordinationsverbindungen mit den wasserlöslichen Bis- bzw. Tris-Liganden trifft dies allerdings nicht zu, da bei den freien Liganden die Kombinationsschwingung bereits in einem Wellenzahlenbereich von 1500 - 1600 cm^{-1} liegt.

D. 2. Die ^1H -NMR-Spektroskopie zur Aufklärung der cis-/trans-Isomerie bei monomeren oktaedrischen Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexen

Bei der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Umsetzung von Titan-tetrachlorid bzw. Silicium-tetrachlorid mit Bis-

-1,3-Diketonen der allgemeinen Form 

mit $n = 8, 9, 10, 11$ und 12 entstanden Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums bzw. des Titans.

Aufgrund der oktaedrischen Umgebung des Zentralatoms ist es von Interesse, bei diesen isolierten Komplexen die cis-/trans-Isomerie zu diskutieren.

Im Gegensatz zu Dichloro-bis(acetylacetonato)-Komplexen ist es bei Komplexen, in denen die beiden Acetylacetonat-Einheiten durch eine Oligomethylenkette miteinander verbunden sind, nicht möglich, mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie zwischen dem cis- bzw. dem trans-Isomeren zu unterscheiden.

Untersuchungen von R.C.Fay et al. (40), (41) für einen oktaedrischen Dichloro-bis(acetylacetonato)-Titan-Komplex ergaben, daß aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie des cis- bzw. trans-Komplexes verschiedene ^1H -NMR-Spektren für die beiden Isomeren resultieren.

Während der trans-Dichloro-bis(acetylacetonato)-Komplex zur Punktgruppe D_{2h} zählt und somit nur ein Resonanzsignal für die endständigen Methylgruppen der Acetylacetonat-Einheiten im ^1H -NMR-Spektrum zeigt, ergeben sich für das cis-Isomere (es besitzt lediglich eine zweizählige Rotationsachse) zwei Resonanzsignale.

Im Falle der isolierten Komplexe mit Bis-1,3-Diketonen als Liganden sind dagegen die beiden Acetylacetonat-Einheiten jeweils an der Stelle einer Methylgruppe durch eine Oligomethylenkette miteinander verbunden, so daß für das cis- bzw. trans-Isomere nur ein Resonanzsignal im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten ist.

Die Resonanzsignale für die Methylgruppen des cis- bzw. trans-Komplexes sollten sich untereinander etwas unterscheiden.

Dies ließ allerdings nicht die Entscheidung zu, welches Isomere entstand, da ein Standard für das entsprechende Isomere nicht bekannt war;

d.h. es konnte mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie lediglich festgestellt werden, inwieweit bei der Synthese der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe ein Isomerengemisch entstand.

Während im ^1H -NMR-Spektrum der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Titans für die Protonen der Methylgruppen bzw. für die olefinischen Protonen jeweils zwei Resonanzsignale auftraten, konnte hierfür bei den Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexen des Siliciums jeweils nur ein Signal beobachtet werden.

Dies bedeutet, daß im Falle der Titankomplexe ein Isomerengemisch aus cis- bzw. trans-Komplex vorlag, dagegen im Falle der Siliciumkomplexe nur ein Isomeres.

Eine Unterscheidung zwischen cis- und trans-Komplex bzw. eine Auftrennung des Isomerengemisches sollte eine Umsetzung der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe mit zweizähligen Liganden, wie z.B. Oxalat, Ethylendiamin, Brenzcatechin etc. ermöglichen.

Während der cis-Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplex mit den genannten zweizähligen Liganden einen neuen oktaedrischen Silicium- bzw. Titankomplex ergeben sollte, ist dies aus sterischen Gründen für den trans-Komplex nicht möglich.

Die Umsetzung der isolierten Komplexe des Titans bzw. des Siliciums mit Brenzcatechin in abs. Dioxan als Lösungsmittel führte allerdings zu Ringöffnungsreaktionen. Dies wurde dadurch bestätigt, daß im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} auftritt, die auf eine freie Carbonylfunktion hindeutet; außerdem war bei 3310 cm^{-1} eine OH-Valenzschwingung festzustellen.

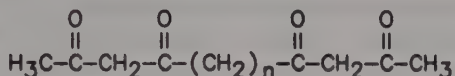
Eine andere Möglichkeit der Unterscheidung zwischen cis-

und trans-Komplex sollte aufgrund der höheren Symmetrie des trans-Komplexes die IR-Spektroskopie darstellen. Die hierfür relevanten Absorptionsbanden liegen allerdings im Bereich des "fingerprint"-Gebietes, so daß eine definitive Entscheidung erschwert war.

E. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Liganden

1. vierzählige Bis-1,3-Diketone

Werden zwei Acetylaceton-Einheiten anstelle einer Methylgruppe durch eine Oligomethylenkette miteinander verbunden, so resultieren folgende wasserunlösliche Bis-1,3-Diketone

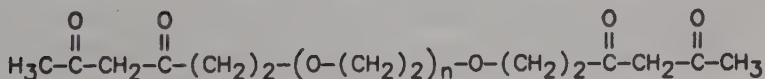


Ergebnisse hierzu wurden bereits in der Literaturübersicht behandelt.

In eigenen Versuchen sollten die Ergebnisse erweitert und entsprechende wasserunlösliche Bis-Liganden hergestellt werden.

Die Wasserlöslichkeit dieser Bis-Liganden sollte erreicht werden, durch den Versuch, alternierend nach jeder zweiten Methylengruppe der Oligomethylenkette ein Sauerstoffatom einzubauen.

Derartige Bis-1,3-Diketone entsprechen folgender Formel:



Diese vierzähligen Bis-Liganden sollten mit Übergangsmetallen bzw. mit Silicium aufgrund des Entropieeffektes (Ausbildung zweier stabiler sechsgliedriger Chelatringe pro Ligand) zu thermodynamisch stabileren Bis-1,3-Diketonato-Komplexen führen, als dies für das Acetylaceton der Fall ist, sofern die Kettenlänge zwischen den 1,3-Diketonfunktionen geeignet gewählt wird.

Die Alkylkette darf nicht zu kurz bzw. zu lang sein, so daß die gewünschten monomeren Komplexe und nicht polymere Komplexe entstehen. Eine zu kurze Methylen- bzw. Oxyethylenkette würde bei entsprechenden Monomerkomplexen

zu einer ungünstigen Deformation der Gerüstalkylkette führen, dem das System unter intermolekularer Komplexbildung ausweicht;

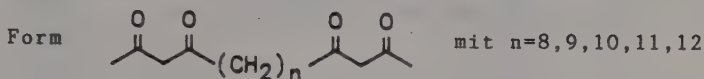
andererseits wäre bei einer zu langen Alkylkette eine übergreifende Koordination zu anderen Zentralatomen eher wahrscheinlich.

Für die Synthese monomerer Komplexe mit den wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketonen erscheint es aufgrund von Modellbetrachtungen interessant, eine Kettenlänge von acht, neun, zehn, elf und zwölf Methylengruppen (also $n = 8, 9, 10, 11$ und 12) zwischen den beiden 1,3-Diketo-Funktionen zu untersuchen.

Die Ausbildung monomerer oder oligomerer bzw. polymerer Komplexe wird neben der Länge der Alkylkette auch durch die Größe des Zentralatoms beeinflusst.

Als wasserlöslicher Bis-Ligand wurde lediglich 7,10-Dioxo-2,4,13,15-tetraketohehexadecan untersucht.

E. 1.1. Wasserunlösliche Bis-1,3-Diketone der allgemeinen



Bis-1,3-Diketone, bei denen die beiden 1,3-Diketo-Funktionen durch eine längere Methylenkette voneinander getrennt sind, konnten in relativ guten Ausbeuten (55% bis 86%) mittels der "modifizierten" Claisen-Kondensation (vergl. C.2.1.) synthetisiert werden.

Ch.R.Hauser et al. (1) stellten Bis-1,3-Diketone mit $n = 5, 6, 11$ und 12 dar, indem sie das Dinatriumsalz des Acetylacetons mit den α, ω -Dibromalkanen umsetzten.

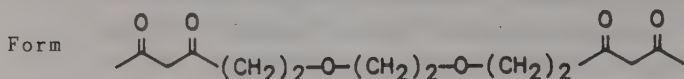
Mittels der "modifizierten" Claisen-Kondensation konnte dabei für 2,4,16,18-Tetraketononadecan bzw. für 2,4,17,19-Tetraketoeicosan eine Ausbeuteverbesserung um ca. 5% erreicht werden.

Die isolierten wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketone fielen als Pulver an und ergaben mit Eisen(III)-chlorid eine tiefe Rotfärbung.

Das Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen dieser wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketone kann den tabellarischen Zusammenstellungen im Anhang der Arbeit entnommen werden (Tabelle 1 und Tabelle 2).

E. 1.2. 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohexadecan als was-
serlösliches Bis-1,3-Diketon

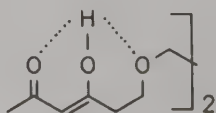
Wird in 2,4,13,15-Tetraketohexadecan jede zweite Methylen-
gruppe der Oligomethylenkette zwischen den beiden 1,3-Di-
keto-Funktionen durch ein Sauerstoffatom substituiert, so
erhält man ein wasserlösliches Bis-1,3-Diketon folgender



Ausgehend von der in der Literatur bekannten 4,7-Dioxa-de-
can-1,10-dicarbonsäure (42) erhielt ich nach einer Ver-
esterung mittels Dimethylsulfat und einer anschließenden
"modifizierten" Claisen-Kondensation (vergl. C.2.1.) mit-
tels Aceton als C/H-acide Komponente und Natriumamid als
Base das wasserlösliche Bis-1,3-Diketon in 33%iger Aus-
beute.

Das IR-Spektrum dieses Bis-1,3-Diketons (vergl. Abbil-
dung 4) unterscheidet sich von den IR-Spektren der was-
serunlöslichen Bis-1,3-Diketone dahingehend, daß zum ei-
nen die Kombinationsschwingung aus olefinischer C=C- und
Carbonylvalenzschwingung bei niedrigeren Wellenzahlen
(1555 cm⁻¹) liegt und andererseits eine stark ausgeprägte
OH-Valenzschwingung bei 3400 cm⁻¹ auftritt.

Dies bedeutet, daß im Gleichgewicht zwischen der Keto-
und der Enolform des Bis-1,3-Diketons der Enolform eine
größere Bedeutung zukommt, da diese aufgrund der im Mole-
kül vorhandenen "Oxyethylen-Gruppierungen" durch Wasser-
stoffbrückenbindungen inter- bzw. intramolekular stabili-
siert werden kann.



Enolform des 7,10-Dioxa-2,4,13,15-
-tetraketohexadecans

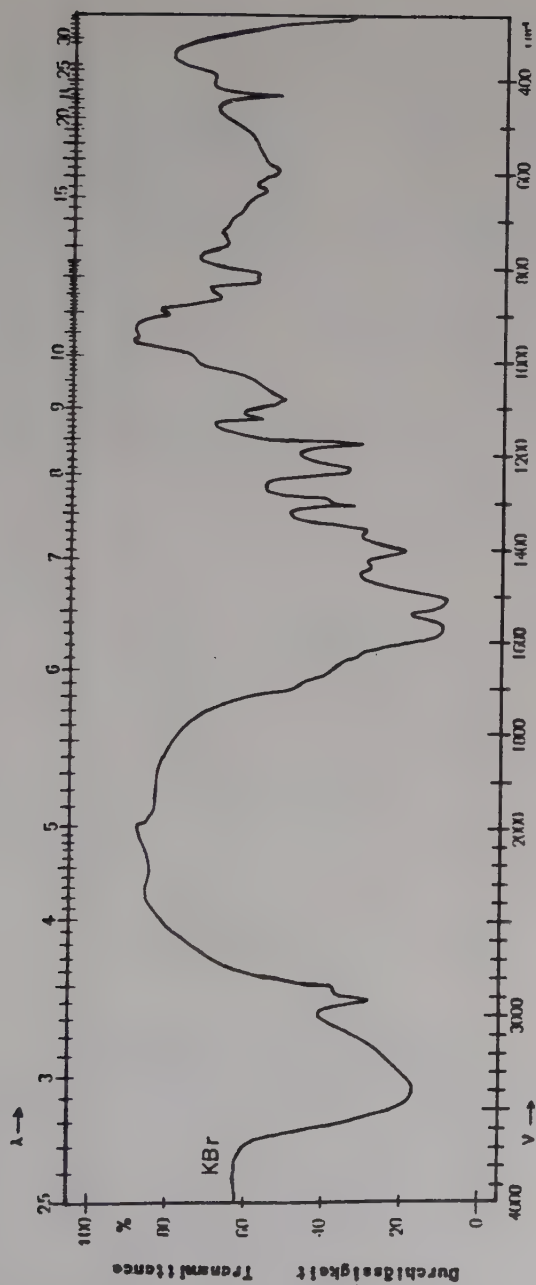


Abbildung 4: IR-Spektrum (KBr) von 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohexadecan

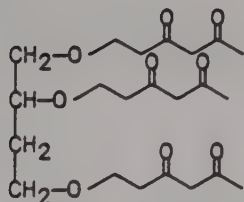
Außerdem erklärt sich der hygroskopische Charakter des 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohexadecans, da Wassermoleküle, ebenfalls durch Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisiert, in das Bis-1,3-Diketon eingebaut werden können.

Das ^1H -NMR-Spektrum dieses wasserlöslichen Bis-Liganden (vergl. experimentellen Teil) ist aufgrund der Existenz verschiedener enolischer Formen nicht eindeutig interpretierbar.

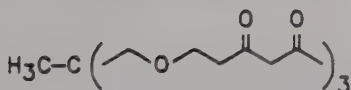
E. 2. sechszählige Tris-1,3-Diketone

Durch die Sechs-Zähligkeit von Tris-1,3-Diketonen könnte der Chelateffekt als "Triebkraft" der Reaktion für die Bildung entsprechender Tris-1,3-Diketonato-Komplexen zusätzlich an Bedeutung gewinnen.

Bei den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten wasserlöslichen Tris-1,3-Diketonen sind die 1,3-Diketo-Funktionen über Oxymethylen- bzw. Oxyethylen-Gruppierungen miteinander verbunden, wodurch die Ligandenzähligkeit im Vergleich zu einfachen 1,3-Diketonen auf sechs erhöht wird. Es handelt sich dabei zum einen um 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan und zum anderen um 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan, also um folgende Systeme:



1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan



1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan

E. 2.1. Die Synthese sechszähliger Tris-1,3-Diketone

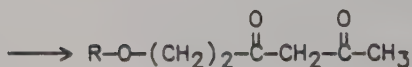
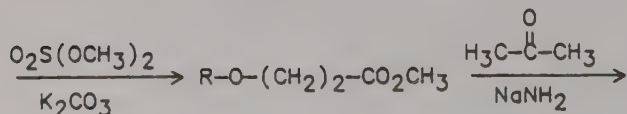
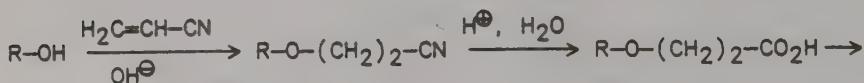
In der Synthese des 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butans bzw. des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans stellte jeweils das entsprechende Triol den Ausgangspunkt dar.

Der dreiwertige Alkohol wurde im Basischen mittels Acrylnitril im Rahmen einer Michael-Addition in das Trinitril überführt, wobei zugleich eine Kettenverlängerung um zwei Methylengruppen erreicht wurde.

In einem weiteren Syntheseschritt wurde das Trinitril zur Tricarbonsäure sauer verseift und mittels Dimethylsulfat zu dem dazu entsprechenden Trimethylester umgesetzt.

Eine "modifizierte" Claisen-Kondensation mit Aceton als C/H-acide Komponente und Natriumamid als Base führte zum wasserlöslichen Tris-1,3-Diketon.

Der Reaktionsverlauf sieht skizziert folgendermaßen aus, wobei nur eine funktionelle Gruppe betrachtet wird und R für das betreffende Grundgerüst steht:



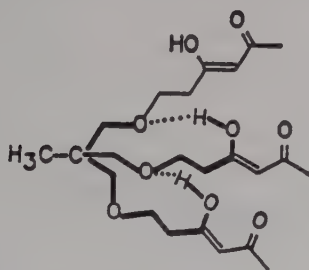
E. 2.2. Die räumliche Struktur der Tris-1,3-Diketone

Die räumliche Struktur der Tris-1,3-Diketone wird zum einen durch den Grundkörper des Triols, das den synthetischen Ausgangspunkt darstellt, bestimmt und zum anderen durch die Wahl der Länge der Alkylkette zwischen den Sauerstoffatomen und den 1,3-Diketo-Funktionen.

Somit entstand nach dem unter E.2.1. angegebenen Syntheseverlauf mit 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-ethan das 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan als symmetrisches Tris-1,3-Diketon und mit Butan-1,2,4-triol das weniger symmetrische 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan.

Beeinflußt wird die räumliche Struktur dieser wasserlöslichen Tris-Liganden außerdem durch die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den enolischen Hydroxyl-Gruppen und den Sauerstoffatomen innerhalb der Gerüstalkylkette.

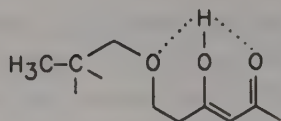
Als Konsequenz hiervon entstehen kronenether-ähnliche Strukturen (verdeutlicht am Beispiel des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans),



die es ermöglichen, Wassermoleküle in intramolekulare Hohlräume einzubauen.

Eine weitere diskutierbare Struktur des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans, die eine Stabilisierung der Enolform aufgrund von Wasserstoffbrücken-Bindungen erkennen

läßt, ergibt sich aus folgender Darstellung:



Die enolischen Formen der wasserlöslichen Tris-Liganden wird durch die IR-Spektroskopie bestätigt. Die IR-Spektren dieser Verbindungen (vergl. Abbildungen 5 und 6) zeigen eine starke Absorptionsbande für die OH-Valenzschwingung und eine Absorptionsbande für die olefinische C=C- bzw. Carbonylfunktion bei relativ niederen Wellenzahlen.

Die kronenether-ähnliche Struktur dieser wasserlöslichen Tris-1,3-Diketone erklärt deren hygroskopischen Charakter; selbst durch mehrstündiges Trocknen der isolierten wasserlöslichen Tris-1,3-Diketone im Hochvakuum bzw. durch Gefriertrocknung konnte das eingelagerte Wasser (stabilisiert über Wasserstoffbrücken-Bindungen) nicht vollständig entfernt werden.

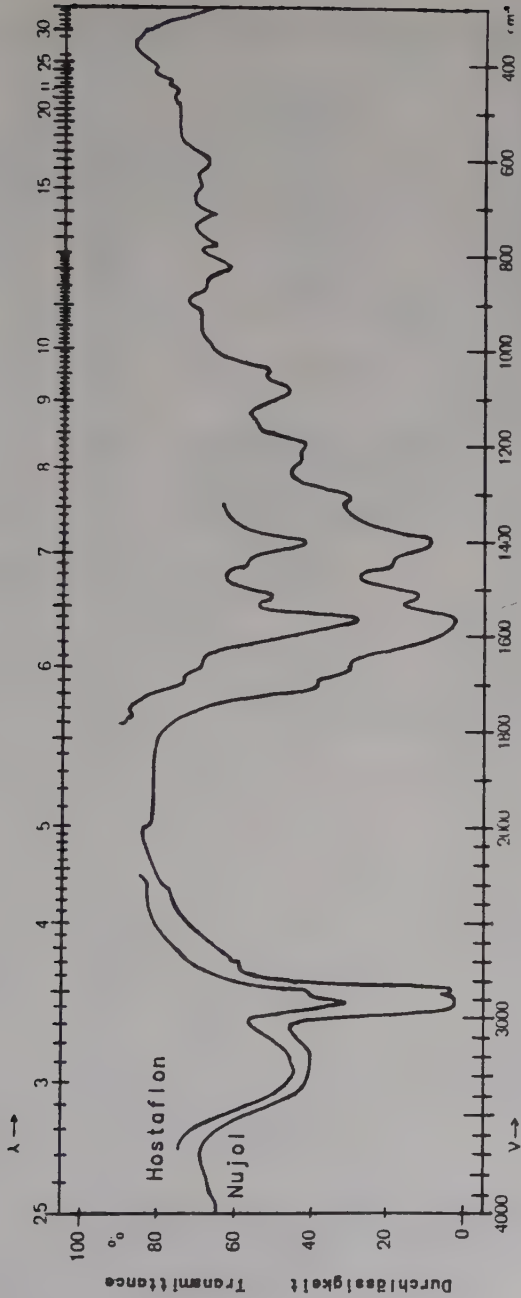


Abbildung 5: IR-Spektrum (Nujol/Hostafion) von 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan

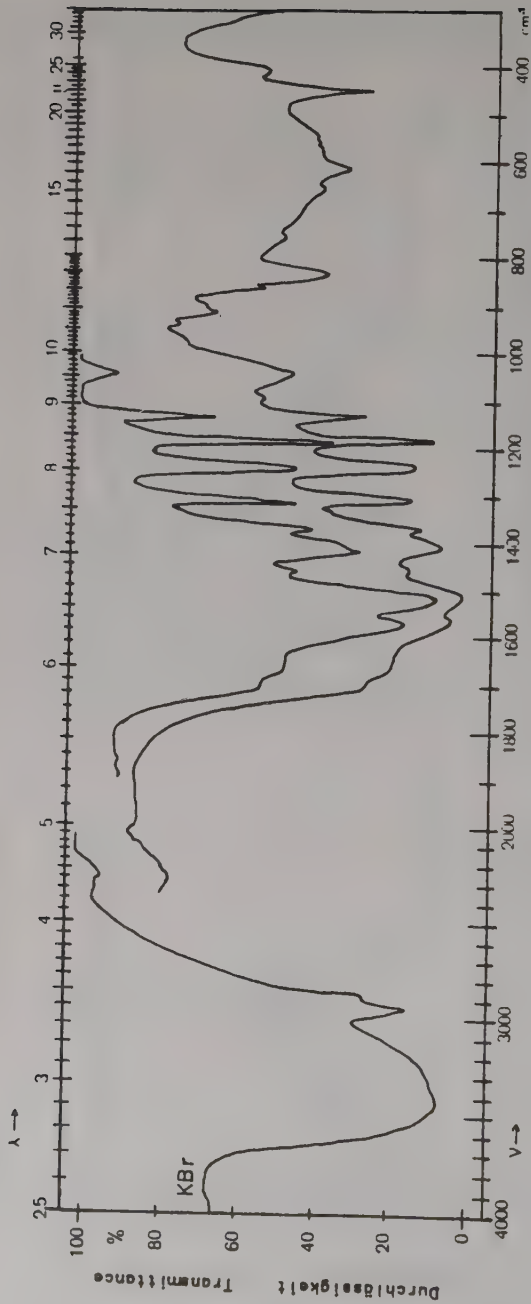


Abbildung 6: IR-Spektrum (KBr) von 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan

Analog zu 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan entsprechen die Nebenpeaks mit 17,3% und 13,3% wahrscheinlich tautomeren Formen, bei denen nicht alle 1,3-Diketo-Funktionen gleichzeitig in der Keto- bzw. Enolform vorliegen oder enolischen Formen, bei denen die Doppelbindungen nicht konjugiert sind.

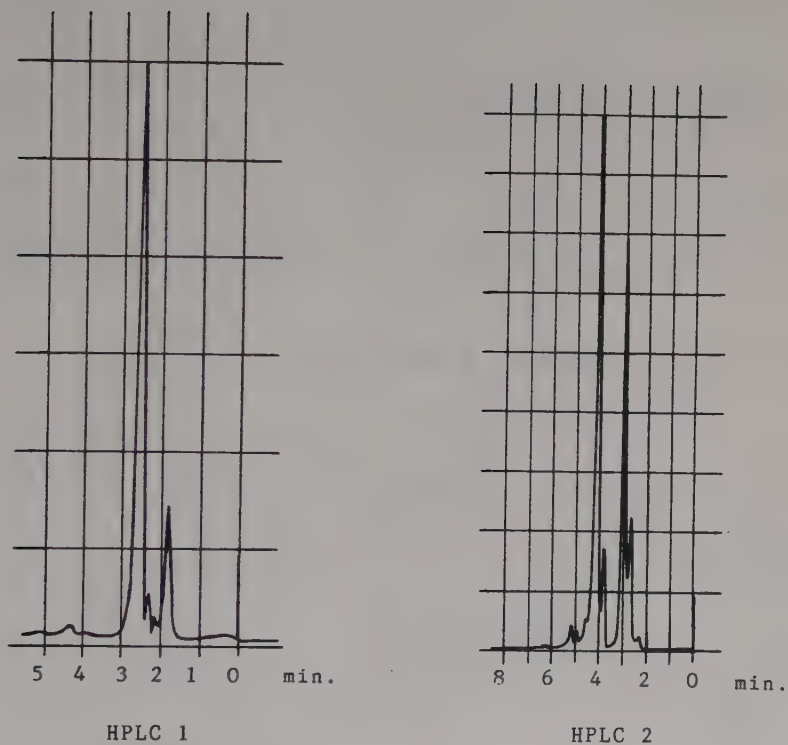
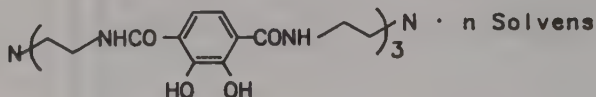


Abbildung 7:

Das HPLC von 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan (HPLC 1) im Vergleich zum HPLC von 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan (HPLC 2)

E. 3. sechszähliger bicyclischer o-Diphenolligand

Ausgehend von Tris-(2-aminoethyl)-amin und von 2,3-Dimethoxy-4-carbomethoxy-benzoylchlorid wurde in einer fünfstufigen Reaktionsfolge der Versuch unternommen, einen sechszähligen o-Diphenolliganden bicyclischer Gestalt zu synthetisieren. Das erhaltene Produkt zeigte eine gute Löslichkeit in N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, war dagegen bei Raumtemperatur in Wasser, Methanol, Ethanol, Methylenchlorid, Chloroform und Acetonitril unlöslich; es handelt sich sehr wahrscheinlich um folgendes System:



Bei der Umsetzung von Tris-(2-aminoethyl)-amin und 2,3-Dimethoxy-4-carbomethoxy-benzoylchlorid entstand in einem ersten Reaktionsschritt unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase das N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-4'-carbomethoxy-N'-benzoylamidoethyl)-amin.

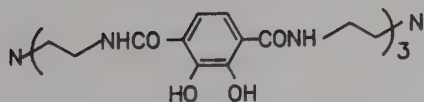
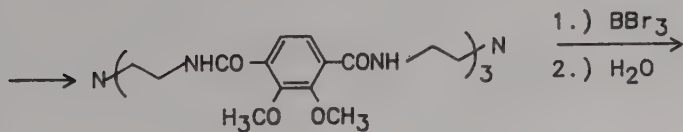
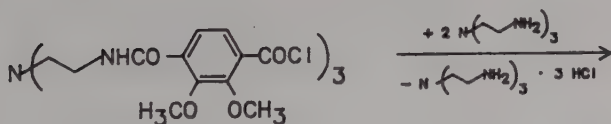
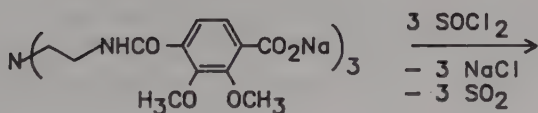
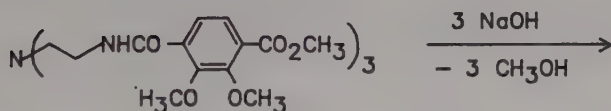
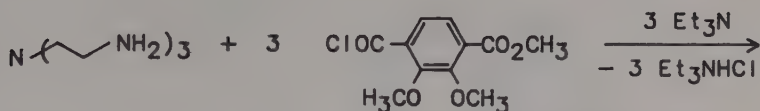
Eine alkalische Verseifung mittels Natriumhydroxid führte in einem zweiten Reaktionsschritt zum Trinatriumsalz des N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-4'-carboxy-N'-benzoylamidoethyl)-amins.

Indem das entsprechende Trichlorid, das aus dem Trinatriumsalz mittels Thionylchlorid hergestellt werden konnte, mit zwei Äquivalente des Tris-(2-aminoethyl)-amins nach dem Verdünnungsprinzip in abs. Benzol als Lösungsmittel umgesetzt wurde, konnte eine Cyclisierung erreicht werden (Ausbeute: 22%).

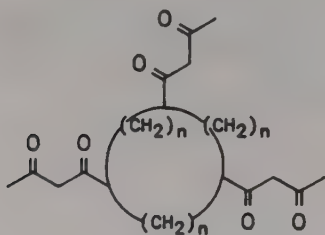
Eine Demethylierung mittels Bortribromid in abs. Methylenchlorid ergab eine Ausbeute von 48% (ausgehend von der Hexamethoxy-Verbindung).

Eine Lösung der isolierten Verbindung in N,N-Dimethylformamid zeigte mit Eisen(III)-chlorid eine tiefe Blaufärbung.

Zusammengefaßt kann der Syntheseweg für den sechszähligen bicyclischen o-Diphenolliganden folgendermaßen dargestellt werden:



Neben diesem bicyclischen Tris-Liganden auf o-Diphenolbasis sind als sechszählige cyclische Liganden mit 1,3-Diketo-Funktionen folgende Systeme denkbar:



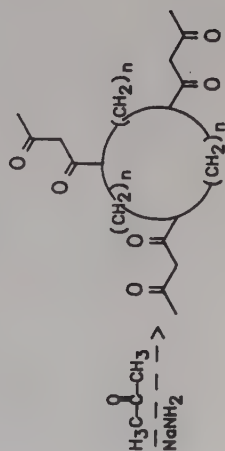
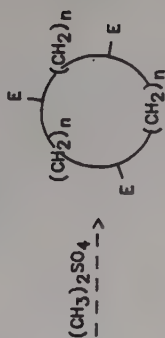
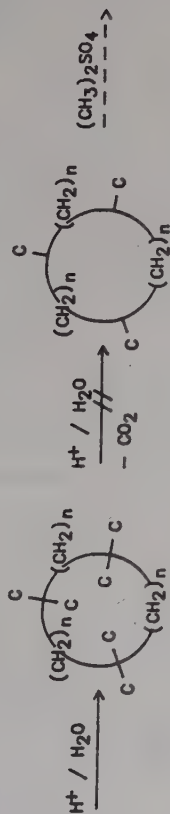
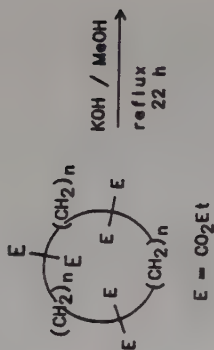
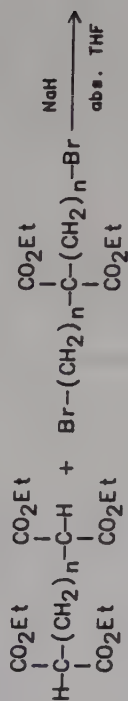
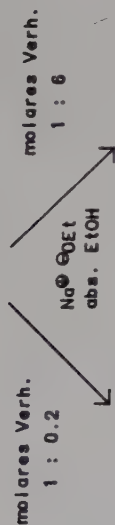
mit $n = 6, 8$

Die Synthese dieser Cyclen konnte allerdings nicht realisiert werden, da eine im Syntheseverlauf notwendige Decarboxylierung nach literaturbekannten Methoden (43), (44) vermutlich aus sterischen Gründen nicht erreicht werden konnte.

Ein weiterer erschwerender Punkt in der Synthese dieser Cyclen lag darin, daß die Cyclisierung, bei der nach dem Verdünnungsprinzip gearbeitet werden mußte (Ausbeute: 46%), bereits in einem relativ frühen Syntheseschritt eintrat.

Das Reaktionsschema für die Synthese dieser cyclischen Tris-1,3-Diketone ist nachfolgend dargestellt (45).

Die unterbrochenen Reaktionspfeile geben Umsetzungen an, die nach einer erfolgten Decarboxylierung zu cyclischen Tris-1,3-Diketonen führen sollten.



F. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Komplexe

1. Die Umsetzung von Acetylacetonaten mit Bis- bzw. Tris- -1,3-Diketonen zur Synthese monomerer Komplexe

Zur Synthese monomerer Übergangsmetallkomplexe mit Bis-1,3-Diketonen als Liganden wurde zunächst eine zu den entsprechenden Übergangsmetallacetylacetonaten analoge Synthesemöglichkeit überprüft; d.h. zu einer wäßrigen Lösung der Übergangsmetallsalze wurde eine wäßrige Lösung des Natrium-Enolats der wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketone getropft.

Wie aus den IR-Spektren zu ersehen ist (vergl. dazu Abbildung 8), konnte bei der Umsetzung des Natrium-Enolats des 2,4,15,17-Tetraketo-octadecans mit verschiedenen Übergangsmetallsalz-Lösungen in allen Fällen Verbindungen mit typischen Komplexierungseigenschaften isoliert werden.

Dies bedeutet, daß die Kombinationsschwingung aus olefinischer C-C- und Carbonylvalenzschwingung des freien Bis-Liganden bei 1560 cm^{-1} bzw. bei 1645 cm^{-1} in den isolierten Komplexen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (im IR-Spektrum treten zwei starke Absorptionsbanden im Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} auf).

Ein entscheidender Nachteil dieses Syntheseverfahrens lag allerdings darin, daß ausschließlich polymere Komplexe gebildet wurden, selbst dann, wenn nach dem Verdünnungsprinzip gearbeitet wurde.

Der polymere Charakter der isolierten Verbindungen war daran zu erkennen, daß selbst in der Hitze keine Löslichkeit in organischen Solventien festgestellt werden konnte. Auch konnte eine Sublimation der Komplexe im Hochvakuum bei einer Temperatur von 130°C selbst nach 48 Stunden nicht erreicht werden.

Daher mußte nach einer anderen Möglichkeit zur Darstellung monomerer Übergangsmetallkomplexe mit Bis-1,3-Diketonen als Liganden gesucht werden.

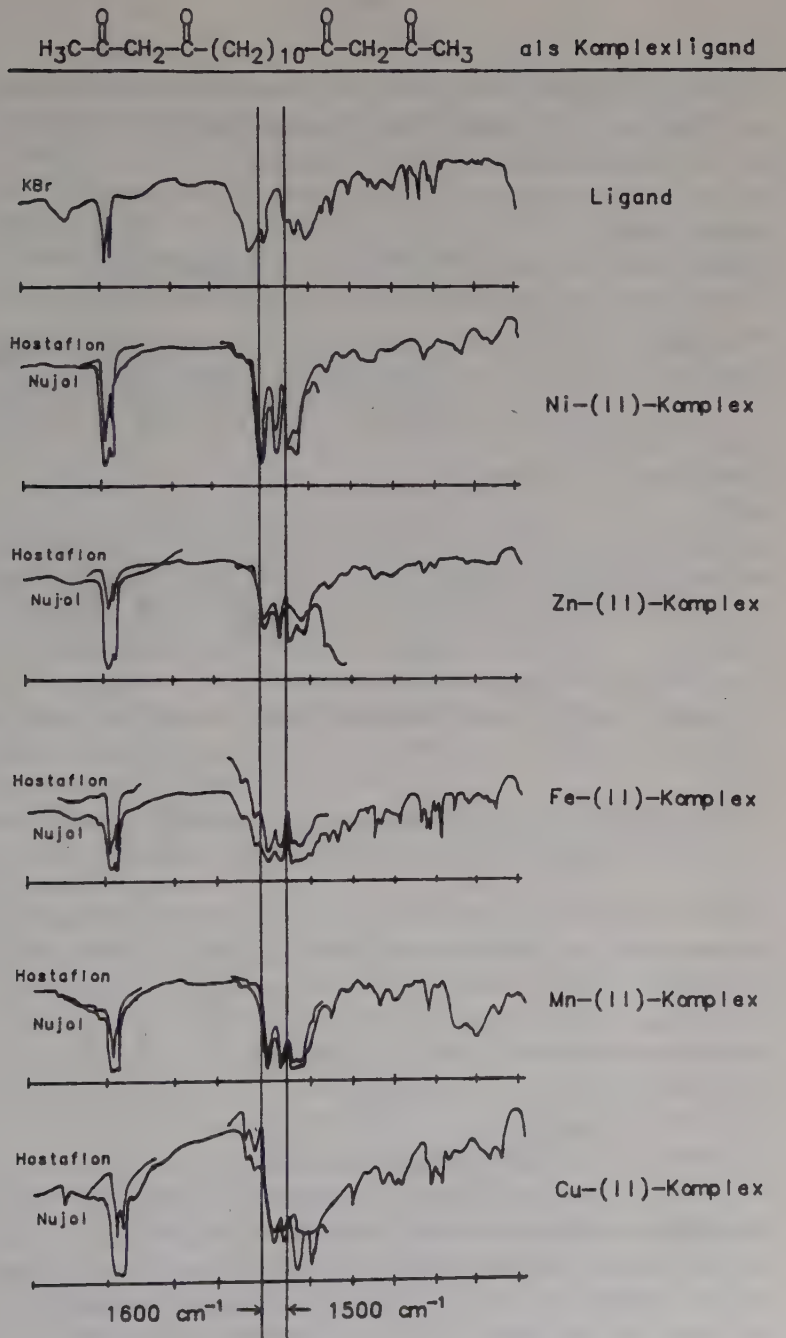


Abbildung 8

Als günstig erwies sich dabei eine Ligandenaustauschreaktion, bei der ein zweiwertiges Übergangsmetallacetylacetonat mit wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketonen in absolutem o-Xylol als Lösungsmittel unter Stickstoff-Atmosphäre umgesetzt wurde.

o-Xylol wurde aus dem Grund als Solvens gewählt, da zum einen eine gute Löslichkeit des Acetylacetonats und der Bis-Liganden gegeben war und zum anderen aufgrund des Siedepunktes von 144°C (bei Normaldruck) während der Ligandenaustauschreaktion ein kontinuierliches Abdestillieren des freigesetzten Acetylacetons (Acetylaceton besitzt bei Normaldruck einen Siedepunkt von 137-138°C) ermöglicht wurde.

Ein weiterer Vorteil, den o-Xylol gegenüber Wasser als Lösungsmittel besitzt, liegt darin, daß thermodynamisch wenig stabile Oligomere während der Ligandenaustauschreaktion nicht ausfallen, sondern sich zu thermodynamisch stabilen Monomeren reorganisieren können.

Im Rahmen dieser Ligandenaustauschreaktion wurden zwei Verfahren überprüft:

- a) Umsetzung von Übergangsmetallacetylacetonaten mit Bis-1,3-Diketonen durch einfaches Rückflußkochen

Äquimolare Mengen an Metallacetylacetonat und wasserunlöslichem Bis-1,3-Diketon wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in trockenem o-Xylol unter kräftigem Rühren erhitzt oder bei nicht so guter Löslichkeit der Reaktanden in o-Xylol einige Minuten unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildete sich ein feiner Niederschlag aus, der isoliert und ca. 10 Stunden bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet wurde.

Die feinen pulvrigen Komplexe konnten im trockenen Zustand ohne Zersetzung an der Luft gehandhabt werden.

Zur Gewinnung weiterer Fraktionen wurde das klare Filtrat an der Ölpumpe auf ca. 1/3 seines Volumens eingeeengt.

Auf diese Weise konnte nach dem Trocknen im Hochvakuum eine an der Luft stabile zweite Fraktion gewonnen werden.

Dieses synthetische Vorgehen wird im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit mit der Abkürzung "AV1" bezeichnet.

- b) Umsetzung von Übergangsmetallacetylacetonaten mit Bis-1,3-Diketonen durch Rückflußkochen und kontinuierliches Abdestillieren über eine Rektifikationsapparatur

Ein Reaktionsgemisch aus äquimolaren Mengen an Metallacetylacetonat und wasserunlöslichem Bis-1,3-Diketon in abs. o-Xylol wurde unter Stickstoff-Atmosphäre bis zum Sieden erhitzt.

Nach der Einstellung eines Temperaturgleichgewichtes in der skizzierten Apparatur (siehe Abbildung 9) wurde der Hahn am Abscheider geöffnet und kontinuierlich etwas o-Xylol mit darin enthaltenem Acetylaceton abgenommen (Eisen(III)-chlorid-Reaktion des Destillats war positiv).

Wichtig war dabei, daß bei einer längeren Reaktionszeit das Destillat weniger schnell abgenommen wurde, da ansonsten aufgrund der zu geringen Lösungsmittelmenge eine Polymerisation begünstigt wurde.

Nach erfolgter Umsetzung wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich ein feiner Niederschlag ausbildete.

Nach einer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes analog "AV1" (siehe a)) konnte ein feinpulvriger Komplex isoliert werden, der an der Luft stabil war.

Diese Vorgehensweise der Ligandenaustauschreaktion wird im experimentellen Teil mit der Abkürzung "AV2" bezeichnet.

Bei der Umsetzung von Acetylacetonaten mit 7,10-Dioxo-2,4,13,15-tetraketohehexadecan, 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan und 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan wurde aufgrund deren Lösungseigenschaften abs. Ethanol als Solvens verwendet.

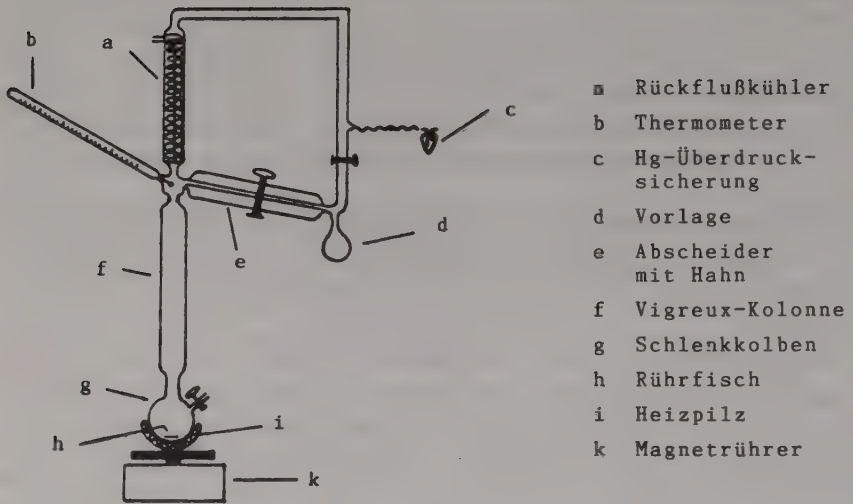


Abbildung 9: Reaktionsapparatur für "AV2"

F. 2. Synthese monomerer Komplexe mit Bis-1,3-Diketonen

F. 2.1. Kobalt- bzw. Kupferkomplex mit 2,4,15,17-Tetraketo-octadecan als Ligand

Für die Synthese eines monomeren Komplexes des Kobalts mit 2,4,15,17-Tetraketo-octadecan als vierzähigem Liganden erwies sich eine Ligandenaustauschreaktion als geeignet. Dabei wurde Kobalt(II)-acetylacetonat mit dem Bis-Liganden in abs. o-Xylol erhitzt oder eine kurze Zeit unter Rückfluß gekocht. Nach längerem Rückflußkochen (1/4 h bis 4 h) unter gleichzeitigem Abdestillieren des freigesetzten Acetylacetons wurden dagegen überwiegend polymere Reaktionsprodukte isoliert.

Als Nachweis für eine erfolgte Ligandenaustauschreaktion diente neben den analytischen Ergebnissen hauptsächlich die IR-Spektroskopie. Im Vergleich zu Kobalt(II)-acetylacetonat zeigt der Chelatkomplex des Kobalts mit 2,4,15,17-Tetraketo-octadecan als vierzähigem Liganden im IR-Spektrum wesentlich intensivere Banden für die C-H-Valenzschwingung, da dieser Komplex zusätzlich zwischen den Acetylacetonat-Gruppierungen eine Oligomethylenkette enthält.

Außerdem ist die Absorptionsbande für die $O=C=C=O$ -Kombinationsschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben; diese liegt bei dem Kobaltkomplex mit 2,4,15,17-Tetraketo-octadecan als Liganden bei 1580 cm^{-1} bzw. bei 1510 cm^{-1} und bei Kobalt(II)-acetylacetonat bei 1600 cm^{-1} und 1520 cm^{-1} .

Im Vergleich zu dem isolierten Kobaltkomplex liegt die $O=C=C=O$ -Kombinationsschwingung des freien 2,4,15,17-Tetraketo-octadecans bei höheren Wellenzahlen und zwar bei 1645 cm^{-1} bzw. bei 1560 cm^{-1} (15).

Als Beweis für den monomeren Charakter des Kobaltkomplexes diente neben der Löslichkeit in Chloroform und Benzol bzw. den richtigen analytischen Ergebnissen die Massenspektroskopie.

Das Massenspektrum des Kobaltkomplexes zeigt den Molekülpeak bei einer Massenzahl von 367 mit der theoretischen Isotopenverteilung.

Ein Molekülpeak für das Dimere bei einer Massenzahl von 734 konnte nicht festgestellt werden.

Auch konnten "Sekundärreaktionen" (z.B. Spaltung eines dimeren Komplexes) bei der Aufnahme des Massenspektrums aufgrund der gewählten Bedingungen (keine Aufheizung) ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zum tetrameren Kobalt(II)-acetylacetonat (vergl. C.1.1.) ist aufgrund des monomeren Charakters des isolierten Komplexes für Kobalt eine Koordinationszahl von vier festgelegt, die bereits bei Komplexen mit anderen Chelatliganden, z.B. mit N,N'-Ethylen-(1,2)-bis-(1-phenyl-3-amino-but-2-en-1-on), festgestellt werden konnte (46). Mit der Synthese dieses Kobaltkomplexes war außerdem ein Chelateffekt verbunden, da der Kobaltkomplex in seiner monomeren Form auch nachgewiesen werden konnte, wenn das bei der Ligandenaustauschreaktion freigesetzte Acetylaceton nicht abdestilliert wurde.

Die Ausbeute des Kobaltkomplexes konnte dagegen aufgrund einer Gleichgewichtsverschiebung von 9,7% auf 50,7% erhöht werden, wenn das bei der Reaktion gebildete Acetylaceton abdestilliert wurde.

Keine positiven Resultate lieferten die Umsetzungen von Kobalt(II)-acetylacetonat mit Bis-Liganden, deren 1,3-Diketo-Funktionen über acht bzw. elf und zwölf Methylengruppen miteinander verbunden sind.

Es konnten nur oligomere bzw. polymere Produkte isoliert werden, da einerseits mit einer Alkylkette aus acht Methylengruppen kein spannungsfreier Chelatkomplex ausgebildet werden kann und andererseits eine Alkylkette aus elf bzw. zwölf Methylengruppen eine übergreifende Koordination zu anderen Kobaltatomen ermöglicht.

Ein monomerer Komplex des Kupfers konnte ebenfalls wie im Falle des Kobalts mit 2,4,15,17-Tetraketooctadecan als vierzähnigem Liganden synthetisiert werden.

Dabei wurde auch hier eine Ligandenaustauschreaktion durchgeführt, bei der Kupfer(II)-acetylacetonat mit dem Bis-1,3-Diketon in abs. o-Xylol als Lösungsmittel umgesetzt wurde.

Der monomere Charakter des isolierten Kupferkomplexes wurde neben seiner Löslichkeit in organischen Solventien (Chloroform und Benzol) vorwiegend durch richtige analytische Werte und durch das Massenspektrum (Molekülpeak bei einer Massenzahl von 372 mit der theoretischen Isotopenverteilung) bestätigt.

Im Gegensatz zu Kobalt konnte bei Kupfer mit 2,4,17,19-Tetraketoeicosan ebenfalls ein monomerer Komplex isoliert werden.

Die Synthese dieses monomeren Kupferkomplexes neben polymeren Komplexen gelang auch M.Bassetti, L.DeCola und L.M.Vallarino (37), indem Kupfer(II)-acetat mit 2,4,17,19-Tetraketoeicosan in Ethanol als Lösungsmittel umgesetzt wurde.

F. 2.2. Mangan(II)-Komplex mit 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetra-
ketohehexadecan als Ligand

Wie mit wasserunlöslichen Bis-Liganden wurde auch mit 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohehexadecan als wasserlösliches Bis-1,3-Diketon das Komplexbildungsverhalten gegenüber Übergangsmetallen untersucht.

Eine Ligandenaustauschreaktion, bei der 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohehexadecan mit Mangan(II)-acetylacetonat in abs. Ethanol als Lösungsmittel umgesetzt wurde, führte zu einem monomeren oder dimeren Chelatkomplex des Bis-Liganden mit Mangan(II) als Zentralatom.

Die Koordination dieses wasserlöslichen Bis-Liganden über die Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen an das zweiwertige Mangan konnte wie im Falle der wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketone mittels der IR-Spektroskopie erkannt werden; die Absorptionsbande für die Carbonylfunktion liegt bei 1585 cm^{-1} und die für die olefinische C=C-Funktion bei 1515 cm^{-1} .

Der isolierte Mangan(II)-Komplex zeigt einen niedermolekularen Charakter (liegt als Monomer- bzw. geschlossener Dimerkomplex vor), da zum einen bei Raumtemperatur eine Löslichkeit in organischen Solventien (z.B. Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid) festgestellt werden konnte und zum anderen im IR-Spektrum keine OH-Valenzschwingung auftritt; der freie Bis-Ligand zeigt dagegen bei 3400 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande.

F. 2.3. kationische Siliciumkomplexe mit pentakovalenter Koordination

Die Synthese kationischer pentakoordinierter Siliciumkomplexe mit Bis-1,3-Diketonen gelang nicht wie im Falle des Acetylacetons in einer direkten Umsetzung der Bis-Liganden mit Phenyl- oder Methyltrichlorsilan in abs. Chloroform.

Bei der Stabilisierung dieser kationischen Siliciumkomplexe mittels Tetrachloroferrat, Hexachloroantimonat oder Pentachlorostannat als Anion bildeten die Bis-1,3-Diketone anstelle der Siliciumkomplexe Chelatkomplexe mit Eisen, Antimon bzw. Zinn als Zentralatom aus.

Einen Beweis hierfür erbrachte folgendes experimentelles Ergebnis:

Bei einer Umsetzung der wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketone mit Phenyltrichlorsilan und Eisen(III)-chlorid bzw. Zinn-tetrachlorid oder Antimonpentachlorid in abs. Chloroform als Lösungsmittel wurden mittels abs. Diethylether dieselben Verbindungen ausgefällt, wie bei einer Reaktionsführung ohne Zusatz von Phenyltrichlorsilan.

Daher wurde analog zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen eine Ligandenaustauschreaktion durchgeführt, bei der die Bis-Liganden in einem Lösungsmittelgemisch aus abs. Chloroform und abs. Ethanol mit Phenyl-bis-(penta-2,4-dionato)-silicium-pentachlorostannat umgesetzt wurden.

Mit 2,4,16,18-Tetraketononadecan als vierzähigem Liganden konnte der kationische pentakoordinierte Siliciumkomplex mit Pentachlorostannat als Gegenion mittels abs. n-Hexan ausgefällt werden.

Einen Beweis der Koordination des Bis-Liganden über die Sauerstoffatome an das Silicium erbrachte die IR-Spektroskopie mit einer Kombinationsschwingung für die Carbonyl- bzw. olefinische C-C-Funktion bei 1545 cm^{-1} ; außerdem tritt in einem Wellenzahlenbereich über 1600 cm^{-1} keine Absorptionsbande für eine freie Carbonylfunktion auf.

Für die wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketone mit acht, neun, zehn und zwölf Methylengruppen zwischen den beiden 1,3-Diketo-Funktionen konnte kein entsprechendes Ergebnis erzielt werden.

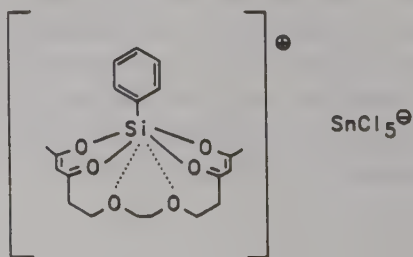
Die Oligomethylenkette mit acht, neun bzw. zehn Methylengruppen ist demnach zur Ausbildung von monomeren Phenyl-(bis-1,3-diketonato)-silicium-pentachlorostannat-Komplexen zu kurz, so daß aufgrund ungünstiger Deformationen innerhalb dieser Kette eine intermolekulare Komplexbildung zu oligomeren bzw. polymeren Produkten stattfindet; andererseits ist die Gerüstalkylkette mit zwölf Methylengruppen zu lang, was eine übergreifende Koordination des Bis-Liganden zu anderen Siliciumatomen ermöglicht.

Neben 2,4,16,18-Tetraketononadecan konnte im Gegensatz zu 2,4,13,15-Tetraketohehexadecan mit 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohehexadecan als wasserlösliches Bis-1,3-Diketon ebenfalls ein monomerer oder dimerer Siliciumkomplex synthetisiert werden.

Ein Grund hierfür ist darin zu sehen, daß eine Substitution zweier Methylengruppen durch Sauerstoffatome gegenüber 2,4,13,15-Tetraketohehexadecan innerhalb der Gerüstalkylkette eine Einstellung von Bindungswinkeln ermöglicht, die eine Ausbildung eines spannungsfreien intramolekularen Chelatkomplexes erlaubt.

Auch tritt vermutlich eine Koordination der Sauerstoffatome der Alkylkette zum Silicium ein, was mit einem zusätzlichen Chelateffekt verbunden wäre.

Im Zusammenhang mit diesen Überlegungen ergibt sich wahrscheinlich mit 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohehexadecan folgender symmetrische Siliciumkomplex:

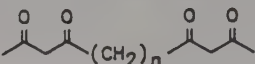


IR-spektroskopisch wird die Koordination dieses wasserlöslichen Bis-Liganden über die Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen an das Silicium durch die $O=C-C-C=O$ -Kombinationsschwingung bei 1540 cm^{-1} belegt.

Im Vergleich zu dem freien Bis-Liganden tritt im IR-Spektrum des Siliciumkomplexes die starke Absorptionsbande für die OH-Valenzschwingung (Enol-Form des Bis-1,3-Diketons) bei 3400 cm^{-1} nicht mehr auf.

F. 2.4. oktaedrische Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe mit Titan und Silicium als Zentralatom

In Analogie zu der Umsetzung des Acetylacetons mit Titan-tetrachlorid (41) wurde ein Bis-1,3-Diketon der allgemei-

nen Form  (mit n=8,9,10,11,12)

in abs. Methylenchlorid vorgelegt und bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge an Titantetrachlorid ver-
setzt.

In einem ersten Schritt konnte direkt nach der Zugabe von Titantetrachlorid eine in Methylenchlorid unlösliche Frak-
tion isoliert werden, die in den meisten Fällen von öliger Konsistenz war.

Es handelt sich dabei um polymere Reaktionsprodukte, da selbst in der Hitze keine Löslichkeit in organischen Sol-
ventien (Chloroform, Methylenchlorid) festgestellt werden konnte.

Der hochmolekulare Charakter dieser Fraktion wurde außer-
dem durch die IR-Spektroskopie bestätigt, da für Oligomere typische Absorptionsbanden für eine OH- bzw. C=O-Valenz-
schwingung nicht auftreten.

Eine zweite Fraktion konnte nach dem Einengen der Reaktions-
lösung mittels abs. n-Hexan ausgefällt werden. Es wurden
gelb bis orange gefärbte, feinpulvrige Titankomplexe iso-
liert, die an der Luft nicht stabil waren.

Aufgrund analytischer Ergebnisse und der guten Löslichkeit
dieser zweiten Fraktion in Methylenchlorid, Chloroform,
Acetonitril und Dioxan bei Raumtemperatur können monomere
oder geschlossene (d.h. ohne freie 1,3-Diketo-Funktionen)
dimere Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Titans
angenommen werden.

Im Vergleich zu den freien Bis-Liganden tritt im ^1H -NMR-
Spektrum der erhaltenen Titankomplexe kein Resonanzsignal
für eine Methylengruppe, die von zwei Ketofunktionen be-
nachbart ist, auf. Außerdem ist die Kombinationsschwin-

gung aus olefinischer C-C- und Carbonylvalenzschwingung im IR-Spektrum der isolierten Titankomplexe im Vergleich zu den freien Bis-1,3-Diketonen zu niedrigeren Wellenzahlen ($1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) verschoben.

Zwei Resonanzsignale für die Methylgruppen bzw. für die olefinischen Protonen der isolierten Titankomplexe deuten im ^1H -NMR-Spektrum darauf hin, daß ein Gemisch aus cis- und trans-Isomerem entsteht.

Dieses Ergebnis konnte mit allen eingesetzten Liganden erreicht werden und ist somit in einem Bereich von acht bis zwölf Methylengruppen unabhängig von der Länge der Oligomethylenkette zwischen den beiden 1,3-Diketo-Funktionen. Einen Einfluß nimmt die Länge der Oligomethylenkette allerdings auf die Ausbeute, mit der die einzelnen Titankomplexe synthetisiert werden konnten. Diese steigt zunächst mit zunehmender Kettenlänge bis zu dem Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplex, bei dem $n=9$ ist, an, fällt dagegen mit weiter zunehmender Kettenlänge wieder ab.

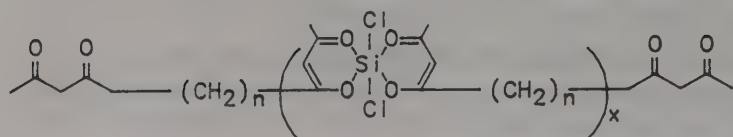
Im Vergleich zu den Umsetzungen der Bis-Liganden mit Titan-tetrachlorid in abs. Methylenchlorid konnten entsprechende Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe mit Silicium als Zentralatom nur für Bis-1,3-Diketone mit $n=10$ und $n=11$ isoliert werden.

Diese monomeren oder dimeren Siliciumkomplexe wurden auch in diesem Fall aus einer Fraktion gewonnen, die nach dem Abtrennen eines polymeren Siliciumkomplexes mittels abs. n-Hexan ausgefällt werden konnte.

Im Gegensatz zu den analogen Titankomplexen zeigte diese Fraktion allerdings einen deutlich zu hohen Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehalt.

Nachdem im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ bzw. bei 1740 cm^{-1} festgestellt werden konnte, wurde angenommen, daß die Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe mit einem oligomeren Siliciumkomplex verunreinigt

waren, der freie 1,3-Diketo-Funktionen besitzt.



Eine anschließende Extraktion mittels abs. Methylenchlorid führte zu neutralen Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexen, bei denen die beiden Acetylacetonat-Gruppierungen über zehn bzw. elf Methylengruppen miteinander verbunden sind. Die oktaedrische Struktur dieser Siliciumkomplexe wird durch die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie belegt, die ein für beide Komplexe übereinstimmendes Resonanzsignal bei $-193,3$ ppm aufweist.

Eine Aufreinigung der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums durch eine Sublimation im Hochvakuum erwies sich dagegen nicht als praktikabel, da eine Zersetzung der Siliciumkomplexe bei 120 - 130°C festzustellen war.

Aufgrund der guten Löslichkeit bei Raumtemperatur in Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril und Dioxan kann ein monomerer oder dimerer Charakter der isolierten oktaedrischen Siliciumkomplexe angenommen werden.

Außerdem wurden die monomeren bzw. dimeren Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums durch analytische Bestimmungen belegt.

Die Koordination der wasserunlöslichen Bis-Liganden über die Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen an das Silicium als Zentralatom unter Ausbildung sechsgliedriger Chelatringe konnte anhand spektroskopischer Untersuchungen erkannt werden. Entscheidend hierfür ist im IR-Spektrum der isolierten Siliciumkomplexe eine Absorptionsbande bei $1530 - 1560\text{ cm}^{-1}$ für die $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$ -Kombinationsschwingung und im ^1H -NMR-Spektrum ein fehlendes Resonanzsignal für die Protonen der zwischen zwei Keto-Funktionen liegenden

Methylengruppe.

Im Gegensatz zu den isolierten Titankomplexen deutet das ^1H -NMR-Spektrum mit nur einem Resonanzsignal für die Methylgruppen bzw. für die olefinischen Protonen des Chelatkomplexes darauf hin, daß bei der Synthese dieser oktaedrischen Siliciumkomplexe entweder der trans- bzw. cis-Komplex entstanden ist, jedoch kein Isomerengemisch.

Mit Bis-1,3-Diketonen, bei denen $n = 8, 9$ und 12 ist, konnten keine analogen Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums isoliert werden.

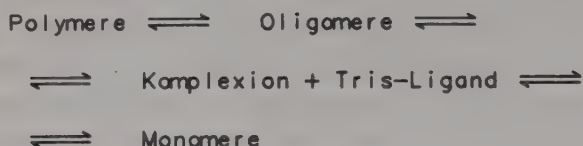
Nachdem der Ionenradius von Si^{4+} deutlich kleiner ist als der von Ti^{4+} (nach Pauling beträgt dieser für Si^{4+} $0,41 \text{ \AA}$ und für Ti^{4+} $0,68 \text{ \AA}$ (47)) ist hierfür bei den Bis-Liganden mit $n=8$ und $n=9$ nicht die Länge der Methylenkette entscheidend, sondern vielmehr die Ausbildung energetisch ungünstiger Konformationen innerhalb dieser Oligomethylenkette bei entsprechenden Chelatkomplexen. Dem weicht das System unter intermolekularer Komplexbildung (Entstehung von Oligomeren mit freien 1,3-Diketo-Funktionen an den Enden) aus. Andererseits wird bei dem Bis-Liganden mit $n=12$ eine übergreifende Koordination zu anderen Siliciumatomen ermöglicht.

Die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der isolierten Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums und des Titans können den tabellarischen Zusammenstellungen im Anhang dieser Arbeit (Tabelle 6 bis Tabelle 9) entnommen werden.

F. 3. Synthese monomerer Komplexe mit Tris-Liganden

Die Problematik bei der Synthese monomerer Komplexe mit linearen Tris-Liganden liegt in einer gegenüber Bis-Liganden erhöhten Polymerisationstendenz, die kinetisch kontrolliert ist.

Unter der Annahme, daß monomere bzw. polymere Komplexe miteinander in folgendem Gleichgewicht stehen,



hängt die Bildung von im Vergleich zu Oligomeren und Polymeren thermodynamisch stabileren Monomeren von folgenden Faktoren ab:

a) Wahl des Lösungsmittels

Wird bei der Komplexierungsreaktion ein Lösungsmittel verwendet, in dem Oligomere bereits nicht mehr löslich sind, so können diese sich während der Reaktion nicht mehr zu thermodynamisch stabilen Monomeren "reorganisieren" und das obige Gleichgewicht der Reaktion wird in Richtung oligomerer bzw. polymerer Komplexe verschoben.

b) Wahl der Reaktionsbedingungen

Wird bei der Synthese von Komplexen mit Tris-Liganden nach dem Verdünnungsprinzip gearbeitet, so nimmt die Ausbildung monomerer Komplexe zu, da polymere Komplexe aus statistischen Gründen weniger gut entstehen können.

Eine Voraussetzung dieser Betrachtungsweise stellt allerdings bei den Tris-Liganden die Wahl der richtigen Kettenlänge zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen dar, so daß die Ausbildung spannungsarmer bzw. energetisch günsti-

ger Konformationen innerhalb des verbindenden Gerüsts ermöglicht werden kann.

F. 3.1. Übergangsmetallkomplexe mit Tris-1,3-Diketonen als Liganden

Wie bei den Bis-1,3-Diketonen (vergl. F.2.1. und F.2.2.) wurde zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit Tris-1,3-Diketonen als Liganden ebenfalls eine Ligandenaustauschreaktion durchgeführt.

Im Falle des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans wurde ein Komplex mit Mangan(III), Eisen(III) bzw. Chrom(III) als Zentralatom angestrebt, bei 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan mit Mangan(III) als Zentralatom.

Entsprechend zu den Komplexen mit Bis-1,3-Diketonen wurde zur Synthese als Übergangsmetallkomponente das Acetylacetonat des dreiwertigen Metalls eingesetzt; als Lösungsmittel wurde abs. Ethanol gewählt.

Im Vergleich zu den freien Tris-1,3-Diketonen kann im IR-Spektrum der isolierten Komplexe die ausgeprägte OH-Valenzschwingung (entspricht der Enolform der Tris-Liganden)-nicht mehr festgestellt werden; außerdem tritt in dem Bereich über 1600 cm^{-1} keine C=O-Absorptionsbande auf (vergl. Abbildungen 10 und 11).

Diese spektroskopischen Befunde deuten darauf hin, daß eine Koordination der Tris-1,3-Diketone mit dem entsprechenden Metallatom über die beiden Sauerstoffatome der 1,3-Diketo-Funktionen eintritt.

Auf die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren mußte verzichtet werden, da die isolierten Komplexe einen paramagnetischen Charakter zeigen.

Während der Eisen(III)- bzw. der Chrom(III)-Komplex mit 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan als sechszähnigem Liganden bei Raumtemperatur eine sehr gute Löslichkeit in Ethanol, Chloroform, Dioxan, Toluol, Acetonitril, N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid zeigte, waren die Mangan(III)-Komplexe des 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-

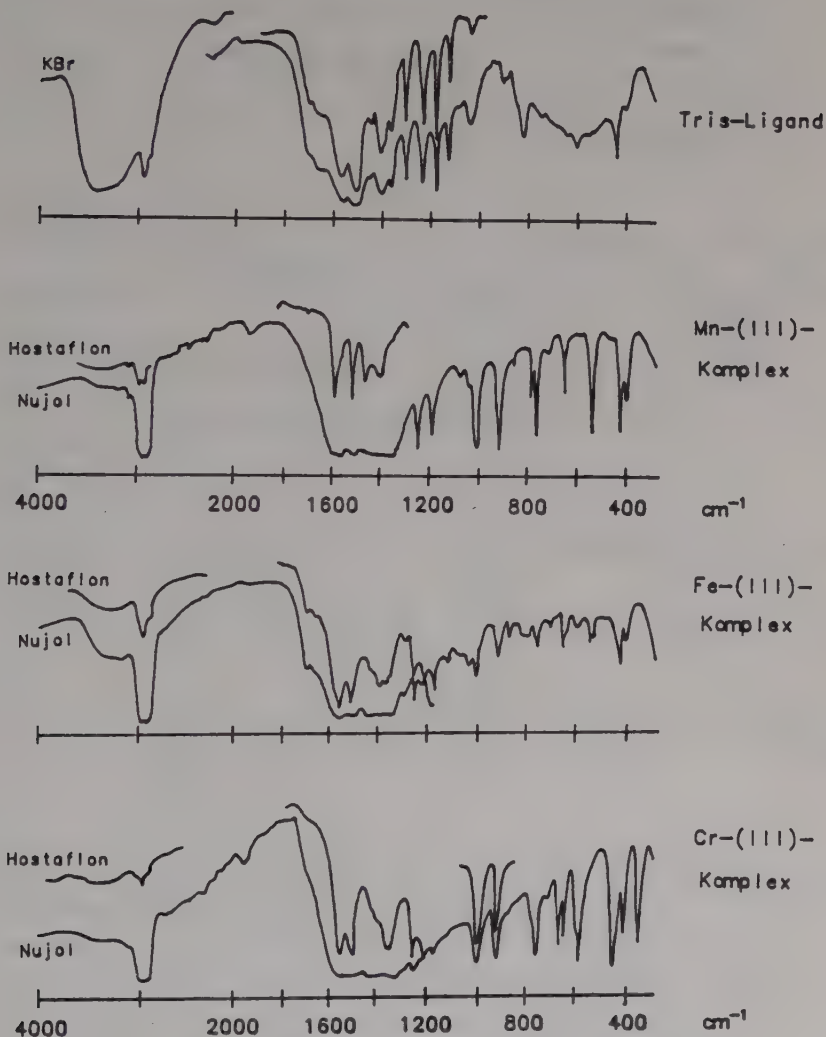
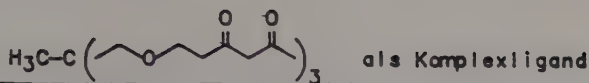
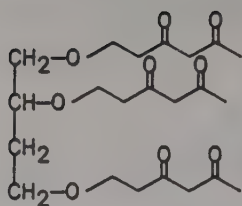


Abbildung 10: Das IR-Spektrum von 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan im Vergleich zu seinem Mangan(III)-, Eisen(III)- bzw. Chrom(III)-Komplex



als Komplexligand

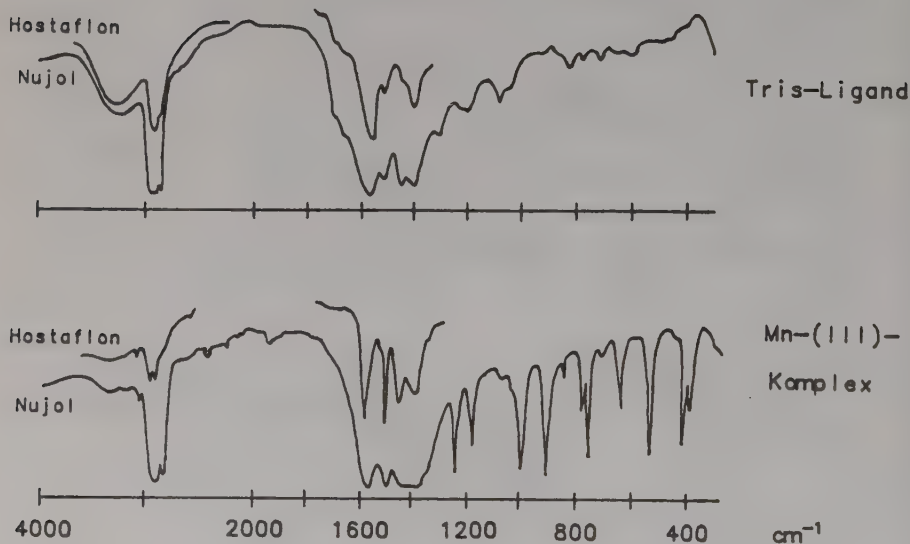


Abbildung 11: Das IR-Spektrum von 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan im Vergleich zu seinem Mangan(III)-Komplex

-dion-1-oxy)-n-butans und des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans bei Raumtemperatur lediglich in Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid und in Ethanol löslich.

Dieses Lösungsverhalten der isolierten dreiwertigen Übergangsmetallkomplexe deutet darauf hin, daß mit 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan wahrscheinlich niedermolekulare Eisen(III)- und Chrom(III)-Chelatkomplexe ausgebildet wurden.

Im Falle der erhaltenen Mangan(III)-Komplexe weist dagegen die Löslichkeit eher auf höhermolekulare Komplexe hin.

Die analytischen Ergebnisse lassen Strukturen vermuten, die neben 1,3-Diketo-Metallkomplex-Elemente eventuell kronenetherartig gebundene Metallkationen enthalten.

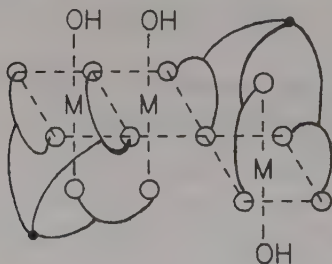
Die Stöchiometrie ergibt kein einfaches 1 : 1 - Verhältnis von Ligand zu Zentralatom. Die isolierten Komplexe zeigen vielmehr ein stöchiometrisches Verhältnis von Metall : Ligand entsprechend nachfolgender Tabelle:

Metallatom	sym. Ligand	wenig sym. Ligand
3 Cr	2	-
3 Mn	2	-
2 Fe	1	-
2 Mn	-	1

Damit ergibt sich keine einfache Ladungsneutralität. Man muß vielmehr annehmen, daß zusätzlich negative Ladungen vorhanden sind. Diese können OH^- -Ionen sein.

Da wasserfrei gearbeitet wurde, muß angenommen werden, daß das Wasser mit einem Reaktanden eingeschleppt worden ist. Dies ist naheliegend, weil die Tris-Liganden Wasser hartnäckig einschließen (vergl. E.2.2.).

Im Falle des Mangan(III)- bzw. des Chrom(III)-Komplexes mit dem symmetrischen Tris-Liganden ist eine Struktur denkbar, bei der sowohl ecken- wie auch kantenverknüpfte Oktaeder vorliegen.



M = Mn(III) bzw. Cr(III)

schematische Darstellung des Mangan(III)- bzw. Chrom(III)-Komplexes mit 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan als sechszähni- gem Ligan- den;

die freien Kreise bedeuten Sauerstoffatome; die Bögen, die jeweils zwei Sauerstoffatome mit- einander verbinden, stellen die restlichen Teile der Acetylacetonatringe dar und die übrigen Bögen symbolisieren das Grundgerüst des Tris- Liganden.

Die genauen IR-spektroskopischen Daten der isolierten Tris-
-1,3-Diketonato-Komplexe sind für 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-di-
keto-n-octyl)-ethan im Anhang (Tabelle 5) und für 1,2,4-
-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan im experimentellen Teil
der Arbeit (Seite 138) angegeben.

F. 3.2. Kationische Siliciumkomplexe mit hexakovalenter Koordination

Analog der Synthese von kationischen pentakoordinierten Siliciumkomplexen mit Bis-1,3-Diketonen (vergl. F.2.3.) wurde zur Synthese kationischer hexakovalenter Siliciumkomplexe eine Ligandenaustauschreaktion durchgeführt. Dabei wurde 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan bzw. 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan mit Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-tetrachloroferrat in einem Lösungsmittelgemisch aus abs. Ethanol und abs. Chloroform umgesetzt; die gebildeten hexakoordinierten Siliciumkomplexe konnten mittels abs. n-Hexan ausgefällt werden. Es wurden feinpulvrige Produkte isoliert, die sich an der Luft nach ca. 24 Stunden zersetzten.

Die IR-Spektroskopie deutet mit einer schwachen Absorptionsbande für eine OH-Valenzschwingung bei 3250 cm^{-1} bzw. mit einer schwachen Absorptionsbande für eine Carbonylfunktion bei 1690 cm^{-1} darauf hin, daß bei der Umsetzung von 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan mit Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-tetrachloroferrat neben dem Tris-1,3-Diketonato-Komplex des Siliciums auch oligomere Siliciumkomplexe mit freien 1,3-Diketo-Funktionen ausgebildet wurden.

Im Vergleich zum freien Tris-Liganden ist die Absorptionsbande für die OH-Valenzschwingung allerdings deutlich schwächer, so daß eine intramolekulare Komplexbildung zu dem Tris-1,3-Diketonato-Komplex des Siliciums gegenüber einer intermolekularen Komplexbildung überwiegt.

Dieses Ergebnis wurde durch die ermittelten Analysenwerte bestätigt (der Kohlenstoff-Gehalt liegt um ca. 1,6% und der Wasserstoff-Gehalt um ca. 1,5% über den theoretischen Werten für einen monomeren Tris-1,3-Diketonato-Komplex des Siliciums).

Eine Reaktionsführung, bei der die Lösung der Reaktanden eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht wurde, führte an-

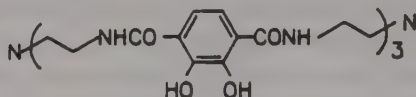
nähernd quantitativ zu amorphem SiO_2 . Vermutlich wurde der Siliciumkomplex unter diesen Bedingungen durch das im Tris-Liganden eingeschlossene Wasser hydrolytisch zersetzt. Bei der Umsetzung des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans mit Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-tetrachloroferrat konnte dagegen ausschließlich eine intermolekulare Komplexbildung festgestellt werden.

Da für die Umsetzung des symmetrischen und des weniger symmetrischen Tris-Liganden dieselben Reaktionsbedingungen gewählt wurden, scheint ein sterischer Effekt dafür ausschlaggebend zu sein, daß bei 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan eine übergreifende Koordination des Tris-Liganden zu weiteren Siliciumatomen ermöglicht wird.

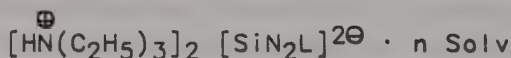
Eine direkte Umsetzung der Tris-1,3-Diketone mit Siliciumtetrachlorid und Eisen(III)-chlorid in einem Chloroform/Ethanol-Gemisch führte mit dem symmetrischen und dem weniger symmetrischen Tris-Liganden nicht zu den gewünschten monomeren Tris-1,3-Diketonato-silicium-tetrachloroferrat-Komplexen, da eine Komplexbildung mit Eisen(III) als Zentralatom eintrat.

F. 3.3. Siliciumkomplex mit einem bicyclischen o-Diphenol- liganden

Bei der Umsetzung des bicyclischen Liganden



(abgekürzt: N_2LH_6) mit Tetraethoxysilan und abs. Triethylamin in abs. Ethanol als Lösungsmittel konnte ein Siliciumkomplex mit einer oktaedrischen Struktur isoliert werden. Es handelt sich dabei vermutlich um folgenden Siliciumkomplex



Im IR-Spektrum des dargestellten Siliciumkomplexes tritt die starke OH-Valenzschwingung des freien Liganden bei 3380 cm^{-1} , die von den o-Diphenolgruppierungen herrührt, nicht mehr auf;

vielmehr tritt nur noch eine schwache Absorptionsbande bei 3300 cm^{-1} auf, die auf eine N-H-Valenzschwingung hindeutet.

Außerdem findet sich im IR-Spektrum des Siliciumkomplexes anstelle der stark ausgeprägten Absorptionsbande des freien Liganden bei 1685 cm^{-1} eine nur schwache Bande bei 1700 cm^{-1} .

Die Amid I - Bande (C=O-Valenzschwingung) bei 1635 cm^{-1} und die Amid II - Bande (N-H-Deformationsschwingung) bei 1585 cm^{-1} des Siliciumkomplexes sind gegenüber dem freien Liganden besser aufgelöst.

Die mittelstarken Absorptionen bei 810 cm^{-1} und bei 830 cm^{-1} (Schulter) deuten auf eine Si-O-Valenzschwingung hin.

In der nachfolgenden Abbildung (Abbildung 12) ist das IR-Spektrum des freien bicyclischen o-Diphenolliganden dem IR-Spektrum des isolierten Siliciumkomplexes gegenüberge-

stellt.

Analytische Untersuchungen ergaben, daß in intramolekulare Hohlräume des isolierten Siliciumkomplexes Lösungsmittelmoleküle (Ethanol) eingeschlossen sind. Diese konnten auch nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei einer Temperatur von 100°C nicht entfernt werden.

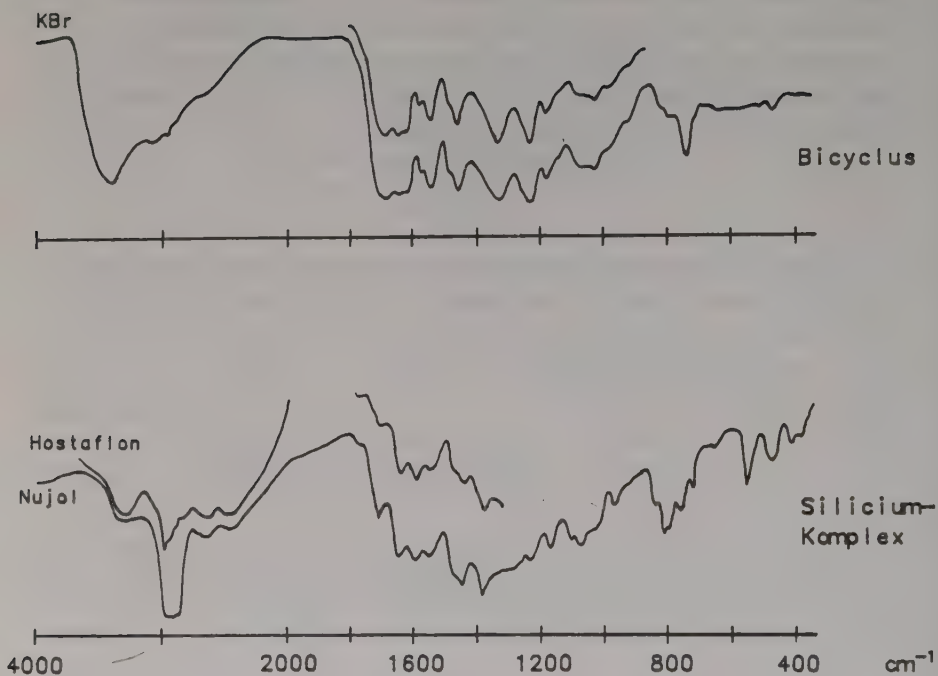


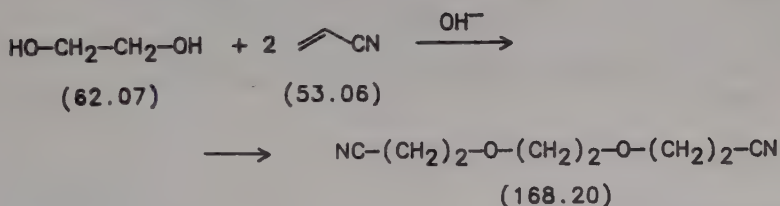
Abbildung 12: Das IR-Spektrum des Siliciumkomplexes im Vergleich zum freien bicyclischen o-Diphenol-liganden

G. Experimenteller Teil

Die Darstellungsvorschriften sind im Präsenz formuliert. Dies soll nicht bedeuten, daß alle diese Vorschriften experimentell optimiert wurden. In vielen Fällen wurden allerdings durch wiederholte Versuche günstige Bedingungen herausgearbeitet.

1. 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecan

1.1. 4,7-Dioxa-decan-1,10-dinitril



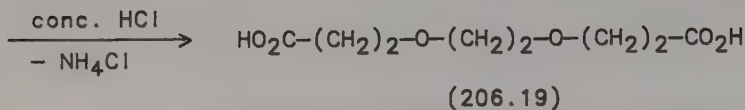
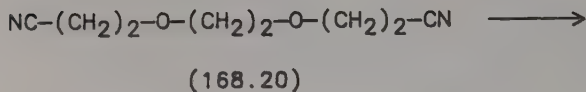
Das in der Literatur bekannte Dinitril (48) erhält man durch eine Addition von Ethylenglykol an Acrylnitril im Basischen im Rahmen einer Michael-Reaktion mit einer Ausbeute von 89%.

Siedepunkt: $145^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ (Lit.: $158^\circ\text{C}/2,6 \cdot 10^2 \text{ Pa}$)

IR-Spektrum (Film)

2870 (s), 2250 (s), 1480 (m), 1460 (m), 1410 (m), 1355 (m), 1330 (m), 1295 (m), 1260 (m), 1220 (m), 1100 (s), 1005 (w), 920 (m), 845 (w), 815 (m), 750 (w) cm^{-1}

G. 1.2. 4,7-Dioxa-decan-1,10-dicarbonsäure



Die ebenfalls in der Literatur bekannte Dicarbonsäure (42) kann synthetisiert werden, indem das Dinitril mit konz. Salzsäure unter Erhitzen auf 100°C verseift wird. Diese Reaktion verläuft mit einer Ausbeute von 95% (Lit.: 94%).

Schmelzpunkt: 66,5°C (Lit.: 66°C)

IR-Spektrum (KBr)

3700-2460 (m), 2900 (m), 1695 (s), 1430 (m), 1415 (w),
1330 (m), 1295 (m), 1220 (m), 1180 (m), 1120 (s), 1070 (w),
990 (m), 925 (m), 800 (w), 675 (w), 575 (w), 550 (w),
520 (w) cm^{-1}

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)

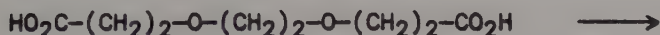
$\delta = 2,54; 2,61; 2,68 \text{ ppm (t, } ^3J=6,2 \text{ Hz, 4 Protonen, -O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-CO}_2\text{H)}$
 $3,61 \text{ ppm (s, 4 Protonen, -O-}\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-O-)}$
 $3,68; 3,75; 3,81 \text{ ppm (t, } ^3J=6,2 \text{ Hz, 4 Protonen, -O-}\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H)}$
 $9,92 \text{ ppm (s, 2 Protonen, -CO}_2\text{H)}$

Elementaranalyse

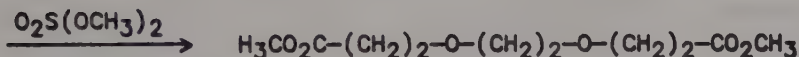
$$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6 \quad (206,19)$$

Ber.:	C: 46,60%	H: 6,84%
Gef.:	C: 46,36%	H: 6,50%

G. 1.3. 4,7-Dioxa-1,10-dicarbonsäure-dimethylester



(206.19)



(126.13)

(234.25)

Ansatz: 61,86 Gramm 4,7-Dioxa-decan-1,10-dicarbonsäure
 = 0,30 Mol
 151,36 Gramm Dimethylsulfat = 1,20 Mol $\hat{=}$ 113,6 ml
 ($d_4^{20}=1,3322$)
 26,00 Gramm NaOH-Plätzchen = 0,65 Mol gelöst in
 350 ml dest. Wasser

Durchführung (49)

Zu der leicht orange gefärbten Lösung der Dicarbonsäure in der zubereiteten Natronlauge wird unter Eiskühlung und kräftigem Rühren das Dimethylsulfat innerhalb einer Stunde getropft, wobei sich allmählich ein gelbliches Öl ausbildet.

Anschließend wird noch zwei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt und zuletzt 30 Minuten am siedenden Wasserbad erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur sind keine zwei Phasen mehr erkennbar, d.h. der sich zunächst ölig abscheidende Diester geht vollständig in Lösung.

Die wäßrige Phase wird anschließend mehrmals mit Ether extrahiert.

Die Etherphase der erhaltenen Extrakte wird über Na_2SO_4 getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert und der dunkelgelb bis braun gefärbte Rückstand über eine 12 cm Vigreux-Kolonne bei 2,7 Pa fraktioniert destilliert.

Während der Destillation beginnt der Diester in der Destillationsbrücke auszukristallisieren, so daß nicht unter voller Kühlleistung gearbeitet werden darf.

Ausbeute: 28,3 Gramm (=0,12 Mol) Diester $\hat{=}$ 40,3% d.Th.

Siedepunkt: 95°C/2,7 Pa

Schmelzpunkt: 30°C

IR-Spektrum (KBr)

2975 (m), 2870 (m), 1740 (s), 1435 (m), 1400 (w), 1360 (m), 1325 (w), 1260 (m), 1190 (m), 1175 (m), 1110 (m), 1070 (w), 1015 (w), 845 (w), 700 (w) cm^{-1}

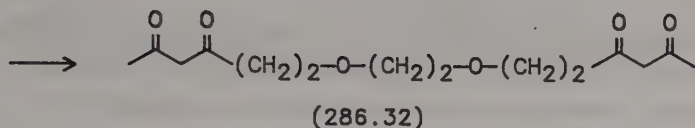
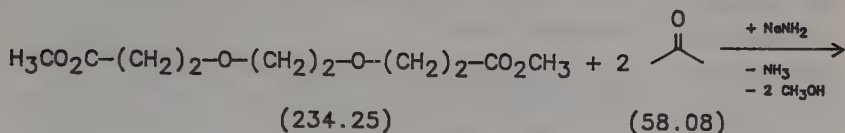
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3)

δ = 2,53; 2,60; 2,67 ppm (t, $^3J=6,5$ Hz, 4 Protonen,
 $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$)
 3,60 ppm (s, 4 Protonen, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$)
 3,69 ppm (s, 6 Protonen, $\text{-CO}_2\text{CH}_3$)
 3,68; 3,76; 3,83 ppm (t, $^3J=6,4$ Hz, 4 Protonen,
 $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$)

Die Methylierung zum Diester erweist sich dabei mittels Dimethylsulfat als vorteilhafter gegenüber der mittels Diazomethan, da bei größeren Ansätzen die Ausbeuten mit Dimethylsulfat als Methylierungsmittel höher sind.

Die Methylierung mittels Diazomethan in etherischer Lösung bei -10°C liefert für den beschriebenen Ansatz lediglich eine Ausbeute von 34,7%.

G. 1.4. 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketoheptadecan



Ansatz: 26,72 Gramm Diester = 0,11 Mol
 42,32 Gramm Natriumamid/Toluol-Suspension
 (17,17 Gramm Natriumamid = 0,44 Mol)
 12,78 Gramm abs. Aceton = 0,22 Mol $\hat{=}$ 16,2 ml
(d_4^{20} = 0,7908)
 500 ml abs. Ether

Durchführung

In einem ausgeheizten 2 l-Dreihalsschlenkkolben mit Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler wird unter Stickstoff-Atmosphäre das Natriumamid/Toluol-Gemisch zusammen mit 350 ml abs. Ether vorgelegt.

Zu dieser Suspension wird bei 0°C und unter kräftigem Rühren das in 50 ml abs. Ether gelöste Aceton innerhalb 1 1/2 Stunden getropft, um möglichst quantitativ das Natrium-Aceton-Enolat zu erhalten. Die Suspension nimmt dabei unter NH_3 -Entwicklung ein milchiges Aussehen an.

Anschließend wird unter weiterer Kühlung (0-5°C) und unter kräftigem Rühren die Lösung des Diesters in 150 ml abs. Ether dem Reaktionsansatz langsam zugetropft. Dabei färbt sich die Suspension gelb und die NH_3 -Entwicklung nimmt spontan zu. Diese Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin mit dest. Wasser versetzt, bis das gebildete Natriumsalz des Bis-1,3-Diketons vollständig in Lösung gegangen ist.

Die gelb bis orange gefärbte wäßrige Phase wird von der gelb-grünlichen Etherphase abgetrennt und mit CO_2 -Trockeneis gesättigt (pH-Wert: 7-8).

Anschließend wird das Wasser unter starkem Schäumen mittels einer Lösungsmittelbrücke abdestilliert und der Rückstand (Bis-1,3-Diketon und Natriumhydrogencarbonat) zunächst im Ölpumpenvakuum und dann 30 Stunden im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

Die Aufarbeitung dieses pulvrigen hygroskopischen Rohproduktes entspricht derjenigen entsprechender Tris-1,3-Diketone und wird detailliert für 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-ox)-n-butan (vergl. G.3.4.) beschrieben.

Es wird ein gelb bis orange gefärbtes, pulveriges Produkt isoliert, das einen sehr hygroskopischen Charakter zeigt (zerfließt innerhalb weniger Minuten an der Luft); mit einer 1-2%igen Eisen(III)-chlorid-Lösung in einer methanolischen Natriumacetatlösung entsteht eine tiefrote Färbung.

Ausbeute: 12,70 Gramm (=37,30 mmol) $\hat{=}$ 32,7% d.Th.

Schmelzbereich: $98 - 102^\circ\text{C}$

Lösungsverhalten

das isolierte Bis-1,3-Diketon ist bei Raumtemperatur sehr gut löslich in Wasser, Methanol, Ethanol und Dimethylsulfid;

unlöslich dagegen in Aceton, Diethylether, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, THF, Dioxan und Benzol;

IR-Spektrum (KBr)

3400 (s), 2930 (m), 2860 (w), 1630 (w), 1565 (s), 1510 (s), 1450 (w), 1410 (m), 1365 (w), 1310 (m), 1235 (m), 1130 (w), 1085 (m), 915 (w), 875 (w), 830 (m), 760 (w), 655 (w), 610 (w), 445 (m), 410 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (D_2O)

$\delta = 1,00$ ppm, Singulett

1,08 ppm, Singulett

1,42-1,90 ppm, breites nicht aufgelöstes Multiplett

2,11; 2,16; 2,30; 2,35; 2,37; 2,42; 2,44 ppm, Multiplett

3,25 ppm, Singulett

3,51; 3,52; 3,56; 3,57; 3,65; 3,69; 3,72 ppm, Multiplett

5,48; 5,52; 5,57; 5,61 ppm, Multiplett

5,94; 5,95; 5,98; 6,04 ppm, Multiplett

Wie bei den entsprechenden Tris-1,3-Diketonen (vergl. G.3.4. bzw. G.4.4.) wird die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums dieses wasserlöslichen Bis-1,3-Diketons aufgrund verschiedener tautomerer Formen erschwert.

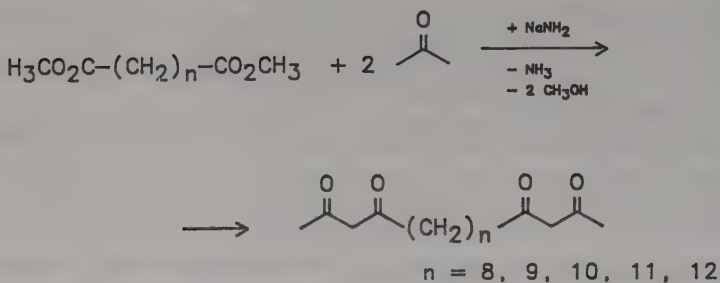
Elementaranalyse

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (340,37)

Ber.: C: 49,40% H: 8,29%

Gef.: C: 49,17% H: 7,83%

G. 2. wasserunlösliche Bis-1,3-Diketone



Soweit die für die "modifizierte" Claisen-Kondensation benötigten Diester nicht zur Verfügung stehen, werden diese nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert (50), (51), (52).

Allgemeine Durchführung der "modifizierten" Claisen-Kondensation

In einem 2 l-Dreihalskolben wird das Natriumamid unter Stickstoff-Atmosphäre in abs. Diethylether vorgelegt. Dazu wird zunächst unter kräftigem Rühren das abs. Aceton (gelöst in abs. Diethylether) getropft, wobei darauf geachtet wird, daß die Reaktionstemperatur nicht über 5°C ansteigt. Während der Zugabe von Aceton wird der Reaktionsansatz zunehmend trüber, da sich das in Ether unlösliche Natrium-Aceton-Enolat ausbildet; außerdem kann dabei eine starke NH₃-Entwicklung festgestellt werden.

Als nächstes wird eine etherische Lösung des Diesters unter weiterer Kühlung bei 0-5°C unter kräftigem Rühren tropfenweise zugegeben; bei dieser Zugabe färbt sich der Reaktionsansatz gelb und trübt sich unter NH₃-Entwicklung weiterhin ein (Ausbildung des Natrium-Enolats des Bis-1,3-Diketons).

Der Reaktionsansatz wird dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die NH₃-Entwicklung abschwächt bzw.

vollständig beendet ist.

Zu der etherischen Suspension wird unter Rühren langsam dest. Wasser getropft, bis das Natrium-Enolat des Bis-1,3-Diketons in der Wasserphase vollständig gelöst ist.

Die klare gelb bis orange gefärbte wäßrige Phase wird dann von der klaren gelb-grünlichen Etherphase abgetrennt und unter kräftigem Rühren mit CO_2 -Trockeneis gesättigt; dabei beginnt das Bis-1,3-Diketon auszufallen.

Der nur schwach gelb gefärbte Niederschlag wird abgesaugt und über Nacht bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Das somit erhaltene Reaktionsprodukt wird zuletzt aus Ethanol bzw. Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Diese "modifizierte" Claisen-Kondensation liefert in relativ guten Ausbeuten analysenreine Bis-1,3-Diketone von pulvriger Konsistenz, die in einer methanolischen Natriumacetatlösung mit Eisen(III)-chlorid eine tiefe Rotfärbung ergeben.

Im Gegensatz zu 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohehexadecan (vergl. G.1.4.) sind diese Bis-1,3-Diketone in Wasser vollständig unlöslich und nicht hygroskopisch.

Die jeweiligen Ansatzgrößen können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Daten sind im Anhang der Arbeit (Tabelle 1 und Tabelle 2) zusammengestellt.

Tabellarische Übersicht der Synthese wasserunlöslicher Bis-1,3-

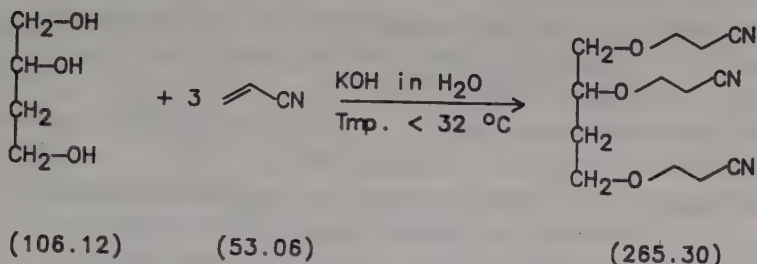
-Diketone der allgemeinen Form $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

nach der "modifizierten" Claisen-Kondensation

n	Ansatz			Ausbeute	Umkrist. aus	Schmp.
	Diester	Aceton	NaNH_2			
8	51,67 g (=0,22 Mol) gelöst in ca. 300 ml abs. Ether	32,3 ml (=25,56 g =0,44 Mol) gelöst in ca. 50 ml abs. Ether	34,33 g (=0,88 Mol) suspendiert in 400 ml abs. Ether	40,68 g (=0,14 Mol) ≈64,2%	Methanol	78°C
9	24,58 g (=0,10 Mol) gelöst in ca. 300 ml abs. Ether	14,7 ml (=11,62 g =0,20 Mol) gelöst in ca. 50 ml abs. Ether	15,61 g (=0,40 Mol) suspendiert in 400 ml abs. Ether	16,49 g (=55,6 mMol) ≈55,3%	Ethanol	77°C
10	43,90 g (=0,17 Mol) gelöst in ca. 300 ml abs. Ether	25,0 ml (=19,75 g =0,34 Mol) gelöst in ca. 50 ml abs. Ether	26,53 g (=0,68 Mol) suspendiert in 400 ml abs. Ether	36,50 g (=0,12 Mol) ≈69,2%	Ethanol	85°C
11	50,00 g (=0,18 Mol) gelöst in ca. 300 ml abs. Ether	26,4 ml (=20,91 g =0,36 Mol) gelöst in ca. 50 ml abs. Ether	28,09 g (=0,72 Mol) suspendiert in 400 ml abs. Ether	51,02 g (=0,16 Mol) ≈85,7%	Ethanol	80°C
12	8,59 g (=0,03 Mol) gelöst in ca. 150 ml abs. Ether	4,4 ml (=3,49 g =0,06 Mol) gelöst in ca. 20 ml abs. Ether	4,24 g (=0,12 Mol) suspendiert in 300 ml abs. Ether	7,95 g (=23,5 mMol) ≈78,3%	Ethanol	89°C

G. 3. 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan

G. 3.1. 1,2,4-Tris-(2-cyano-ethoxy)-n-butan



Ansatz: 92,32 Gramm Acrylnitril = 1,74 Mol $\hat{=}$ 114,5 ml
 $(d_4^{20}=0,8060)$
 61,55 Gramm "pract." Butan-1,2,4-triol der Fa.Fluka
 = 0,58 Mol $\hat{=}$ 51,9 ml $(d_4^{20}=1,185)$
 3,69 Gramm 40-gewichtsprozentige KOH-Lösung $\hat{=}$ 3,1 ml
 (=6 Gew.% bezüglich Triol)

Durchführung (48)

Der dreiwertige Alkohol und die Kalilauge werden in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler, Tropftrichter mit Druckausgleich und KPG-Rührer vorgelegt.

Der KPG-Rührer wird so justiert, daß eine optimale Durchmischung des sehr zähen und schweren Triols mit dem leichten Acrylnitril gewährleistet werden kann. Die Verwendung eines Rührfisches ist in diesem Fall nicht angebracht, da sich durch die damit verbundene ungenügende Durchmischung zwei Phasen ausbilden und somit die Reaktion unkontrolliert ablaufen würde.

Das Acrylnitril wird dann innerhalb einer Stunde langsam zugetropft, so daß mit Hilfe eines Eisbades die Innentemperatur auf maximal 32°C gehalten werden kann.

Der zunächst klare und nur schwach gelb gefärbte Reaktions-

ansatz färbt sich während des Zutropfens an Acrylnitril dunkelbraun bis schwarz, wird aber deutlich dünnflüssiger.

Wie aus dem IR-Spektrum zu ersehen ist, ist die Reaktion bereits eine Stunde nach dem Zutropfen des Acrylnitrils beendet (die intensive OH-Valenzschwingung des Triols bei 3350 cm^{-1} ist verschwunden und außerdem tritt eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2250 cm^{-1} auf).

Ein Überschuß an Acrylnitril ist durch das Auftreten einer Nitrilbande bei 2230 cm^{-1} charakterisiert.

Die nun braun-schwarze Flüssigkeit wird anschließend mit 26 ml einer 1-normalen HCl-Lösung neutralisiert ($\text{pH}=7$). Das Wasser und überschüssiges Acrylnitril werden unter schwachem Erwärmen (maximal bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$) im Ölpumpenvakuum abdestilliert.

Das Rohprodukt wird als solches charakterisiert und weiterverarbeitet; eine Destillation des Nitrils, die beim Glykol-Analogen noch unter geringer Rückspaltung möglich ist, führt in diesem Fall, selbst im Hochvakuum, nahezu quantitativ zu den Zersetzungsprodukten Butan-1,2,4-triol und Acrylnitril.

Ausbeute: 130,0 Gramm ($=0,49\text{ Mol}$) Trinitril $\hat{=}$ 84,5% d.Th.

IR-Spektrum (CsBr-Platten)

2920 (s), 2875 (s), 2250 (s), 1475 (w), 1410 (w), 1360 (m), 1325 (w), 1250 (w), 1220 (w), 1110 (s), 835 (w), 765 (w), 575 (w) cm^{-1}

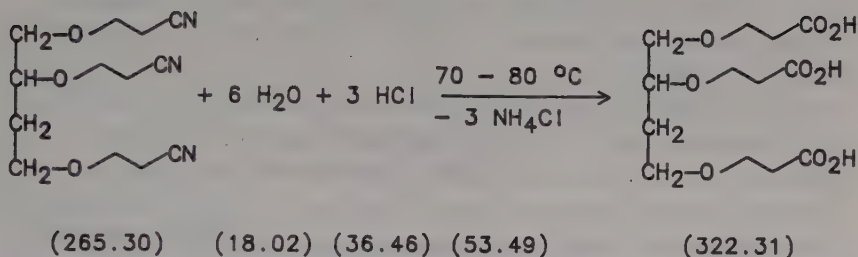
^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)

$\delta = 1,46\text{--}1,79\text{ ppm}$ (m, 2 Protonen, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$)
 2,46; 2,52; 2,59 ppm (t, $^3J=6,0\text{ Hz}$, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$)
 3,16-3,97 ppm (m, 11 Protonen, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$,
 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$)

Elementaranalyse

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (265,30) Ber.: C: 58,89% H: 7,16% N: 15,83%
 Gef.: C: 60,03% H: 7,00% N: 17,03%

G. 3.2. 1,2,4-Tris-(2-carboxy-ethoxy)-n-butan



Ansatz: 130,0 Gramm Trinitril = 0,49 Mol

290,1 Gramm konz. Salzsäure = 2,94 Mol $\hat{=}$ 245,0 ml
($d_4^{20}=1,184$)

500 ml abs. Aceton

Durchführung (42)

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Innenthermometer, KPG-Rührer und Rückflußkühler werden das Trinitril und die konz. Salzsäure vorgelegt.

Beim Erhitzen des Reaktionsansatzes steigt bei einer Ölbadtemperatur von etwa 60°C die Innentemperatur auf bis zu 80°C an.

Dieser Temperaturunterschied gleicht sich nach etwa einer halben Stunde aus; daraufhin wird die Ölbadtemperatur auf 80°C erhöht (Innentemperatur: 70-75°C).

Der Reaktionsansatz muß während dieser Umsetzung gut gerührt werden, da Ammoniumchlorid ausfällt.

Wie aufgrund der fehlenden Nitrilbande im IR-Spektrum zu ersehen ist, ist bereits nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden die Verseifung weitgehend beendet.

Nach einer weiteren Stunde wird die Innentemperatur auf 100°C erhöht und zwar solange (etwa 45 Minuten), bis sich kein HCl mehr verflüchtigt.

Daraufhin wird die (bei 110°C azeotrop siedende) 6,1 mo-

lare Salzsäure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert; letzte Reste werden im Ölpumpenvakuum entfernt.

Der nun braune Reaktionsbrei wird mit 500 ml abs. Aceton versetzt und heiß abgesaugt. Dabei bleibt Ammoniumchlorid am Filter zurück.

Aus dem heißen Filtrat fällt nach einiger Zeit ein farbloser Feststoff aus, der sich als Ammoniumchlorid erweist. Deshalb wird zur weiteren Aufreinigung filtriert, das Aceton des Filtrats abdestilliert, und der in dest. Wasser gelöste Rückstand durch einen Kationenaustauscher geschickt. Dabei wird Ammoniumchlorid als nur schwer entfernbare Verunreinigung in HCl überführt, die per Rotationsverdampfer bzw. im Hochvakuum ohne Schwierigkeit entfernt werden kann. Als Rückstand verbleibt ein sehr viskoses hellbraunes Produkt, das destillativ nicht weiter aufgereinigt werden kann.

Die bemerkenswert hohe Viskosität der isolierten Trisäure liegt in der inter- bzw. intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung der Carboxylgruppen begründet.

Ausbeute: 140,0 Gramm (=0,43 Mol) Trisäure $\hat{=}$ 88,5% d.Th.

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3500-2400 (s), 2960 (s), 2920 (s), 2875 (s), 1720 (s), 1390 (m), 1180 (s), 1100 (s), 1055 (s), 820 (m), 645 (w), 580 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (D_2O)

$\delta = 1,45\text{--}1,96$ ppm (m, 2 Protonen, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$)
 2,43; 2,50; 2,57 ppm (t, $^3J=5,9$ Hz, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$)
 3,07-3,89 ppm (m, 11 Protonen, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$,
 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$)

^1H -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO)

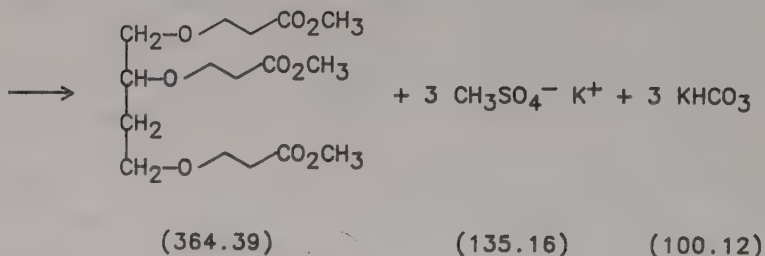
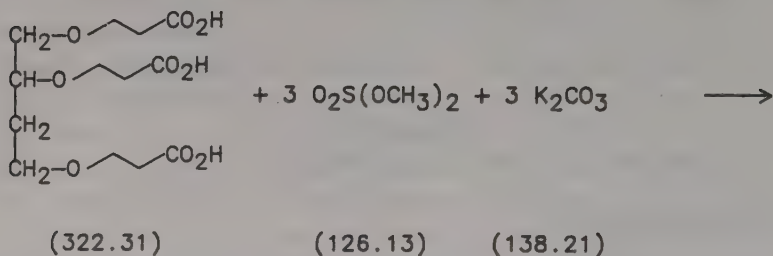
$\delta = 1,33\text{--}1,96$ ppm (m, 2 Protonen, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$)
 $2,43; 2,50; 2,57$ ppm (t, $^3J=5,9$ Hz, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$)
 $2,99\text{--}3,93$ ppm (m, 11 Protonen, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$,
 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$)
 $7,55$ ppm (s, 3 Protonen, $-\text{CO}_2\text{H}$)

Elementaranalyse

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (322,31)

Ber.:	C: 48,44%	H: 6,88%
Gef.:	C: 46,04%	H: 6,50%

G. 3.3. 1,2,4-Tris-(2-carbmethoxy-ethoxy)-n-butan



Ansatz: 138,59 Gramm Trisäure = 0,43 Mol
 163,97 Gramm abs. Dimethylsulfat = 1,30 Mol
 $\hat{=}$ 123,1 ml ($d_4^{20}=1,3322$)
 179,67 Gramm Pottasche = 1,30 Mol
 750 ml abs. Aceton

Durchführung (53)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler werden unter Feuchtigkeitsausschluß die Pottasche und 400 ml abs. Aceton vorgelegt. Diese Suspension wird dann zum Rückflußkochen erhitzt und unter kräftigem Rühren innerhalb von zwei Stunden eine Mischung aus Dimethylsulfat und Trisäure, gelöst in 350 ml abs. Aceton, zugetropft. Dabei nimmt die flüssige Phase der Suspension einen gelben Farbton an.

Anschließend wird noch fünf Stunden zum Sieden erhitzt, heiß abgenutscht und das Aceton des Filtrats abdestilliert.

Das als Rückstand isolierte schwarze Öl wird im Hochvakuum über eine 12 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert:

Siedepunkt	Druck	Fraktion	Menge
30-140°C	<0,1 Pa	Vorlauf, farblos	29,0 Gramm
140-200°C typ. 160°C	<0,1 Pa	Hauptlauf, zuerst farblos, dann leicht gelblich	72,5 Gramm

Damit in der Destillationsapparatur ein möglichst gutes Vakuum erreicht werden kann, muß mit einer Mikrodestille gearbeitet werden, die mit der Hochvakuumanlage über einen Metallschlauch verbunden ist.

Ausbeute: 101,5 Gramm (=0,28 Mol) Trimethylester $\hat{=}$ 64,8% d.Th.

IR-Spektrum (Film)

2950 (s), 2875 (s), 1735 (s), 1670 (w), 1435 (m), 1405 (w), 1360 (m), 1320 (w), 1260 (m), 1190 (m), 1170 (m), 1110 (m), 1065 (m), 1015 (w), 985 (w), 845 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)

δ = 1,53-2,06 ppm (m, 2 Protonen, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$)
 2,50; 2,57; 2,64 ppm (t, $^3J=6,4$ Hz, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$)
 3,68 ppm (s, 9 Protonen, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$)
 3,39-4,01 ppm (m, 11 Protonen, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$,
 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)

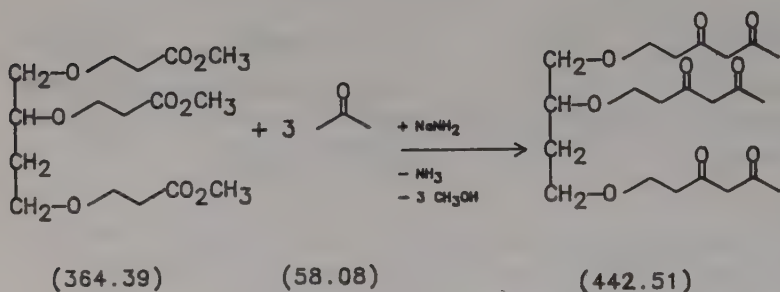
Elementaranalyse

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_9$ (364,39)	Ber.:	C: 52,79%	H: 7,69%
	Gef.:	C: 52,87%	H: 7,12%

Brechungsindex: $\eta_d^{20} = 1,4552$

Vor- und Hauptlauf der fraktionierten Destillation unterscheiden sich voneinander nicht.

G. 3.4. 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butan



Ansatz: 36,35 Gramm Triester = 0,10 Mol
 57,72 Gramm Natriumamid/Toluol-Suspension
 (23,41 Gramm Natriumamid = 0,60 Mol)
 17,38 Gramm abs. Aceton = 0,30 Mol $\hat{=}$ 22,0 ml
(d_4^{20} =0,7908)
 700 ml abs. Ether

Durchführung

In einem ausgeheizten 2 l-Dreihalsschlenkkolben mit Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler werden unter Stickstoff-Atmosphäre das Natriumamid/Toluol-Gemisch und 400 ml abs. Ether vorgelegt. Dann wird unter Rühren über einen Zeitraum von 45 Minuten eine Lösung von 22 ml abs. Aceton in 70 ml abs. Ether so zuge-
 tropft, daß die Innentemperatur nicht über -5°C ansteigt (Kühlung mittels einer Eis/Viehsalz-Kältemischung).
 Zu der nun hellgelben Suspension wird daraufhin eine Lösung des Triesters in 200 ml abs. Ether langsam getropft, so daß die Innentemperatur nicht über maximal $+3^\circ\text{C}$ ansteigt. Während dieses Zutropfens ist eine starke Ammoniak-Entwicklung festzustellen.
 Die somit erhaltene gelbe Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Ammoniak-Entwicklung deutlich abschwächt.

Um überschüssiges Natriumamid zu entfernen und um das Natriumsalz des Tris-1,3-Diketons zu isolieren, wird unter Kühlung des Reaktionsansatzes soviel dest. Wasser zuge- tropft, bis keine Gas- bzw. Schaumbildung unter Wärmeent- wicklung mehr feststellbar ist und das Natriumsalz des Tris- 1,3-Diketons vollständig in Wasser gelöst ist.

Die gelb-grünliche Etherphase wird von der roten wäßrigen Phase abgetrennt, dreimal mit je 100 ml dest. Wasser ausge- schüttelt und dann als hellgrüne Flüssigkeit verworfen.

Die vereinten wäßrigen Phasen werden durch Zugabe von CO_2 - Trockeneis bis zu einem pH-Wert von 7 bis 8 neutralisiert. Die wäßrige Phase bleibt dabei vollständig klar, was da- rauf hindeutet, daß das Tris-1,3-Diketon eine wasserlös- liche Eigenschaft besitzt.

Obwohl die Konzentration des Tris-1,3-Diketons in einem Vo- lumen von 800 ml Wasser relativ klein ist, ergeben an die- ser Stelle einige Tropfen mit einer 1-2%igen Eisen(III)- chlorid-Lösung in einer methanolischen Natriumacetatlö- sung bereits eine intensive Rotfärbung.

Diese Rotfärbung beweist die Anwesenheit enolisierbarer Substanzen.

Da auch 1,3-Diketone eine positive "Eisen(III)-chlorid-Re- aktion" (54) zeigen, ist somit ein erster Hinweis auf die Anwesenheit des gewünschten Tris-Liganden gegeben.

Mittels einer Lösungsmittelbrücke wird dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum unter starkem Schäumen abdestilliert.

Als Rückstand verbleibt zusammen mit Natriumhydrogencarbo- nat ein bräunliches Rohprodukt, das zunächst im Ölpumpen- vakuum und dann 24 Stunden bei 60°C im Hochvakuum getrock- net wird.

Aufarbeitung des Rohproduktes

Das isolierte gelb/orange farbene Pulver wird mit 200 ml abs. Methanol versetzt und ca. zwei Stunden lang bei Raum- temperatur gerührt. Der unlösliche Anteil wird abfiltriert und mit abs. Methanol gewaschen.

Der weiße, in Methanol unlösliche Rückstand erweist sich

als Natriumhydrogencarbonat, da dieser sich nach Zusatz von 2-normaler HCl-Lösung unter CO_2 -Entwicklung auflöst und mit Eisen(III)-chlorid in einer methanolischen Natrium-acetat-lösung keine Rotfärbung ergibt.

Das gelb gefärbte Filtrat zeigt dagegen eine positive FeCl_3 -Reaktion (intensive Rotfärbung), was darauf hindeutet, daß das Tris-1,3-Diketon in Methanol gelöst ist.

Diese methanolische Lösung wird daher auf ca. 100 ml ihres Volumens eingeengt und bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren mit 300 ml abs. Aceton versetzt, wobei ein hellbeige-farbener Niederschlag ausfällt, der unter einer "Argon-Dusche" abgesaugt wird, da dieser sich als hygroskopisch erweist.

Nach dem Trocknen im Hochvakuum kann ein hellbeige-farbenes Pulver isoliert werden, das mit Eisen(III)-chlorid eine nur schwache Rotfärbung ergibt (Fraktion 1, Ausbeute: 3,23 Gramm).

Das orange-farbene Filtrat wird vollständig eingeengt und der Rückstand mit 100 ml abs. Ethanol versetzt, um noch vorhandenes Natriumhydrogencarbonat vom Tris-Liganden abzutrennen.

Nach dem Abfiltrieren einer sehr geringen Menge an Natriumhydrogencarbonat wird das Filtrat erneut eingeengt und die daraus resultierende orange-farbene Substanz im Hochvakuum getrocknet.

Es kann somit ein pulvriges Tris-1,3-Diketon isoliert werden, das einen stark hygroskopischen Charakter zeigt (Fraktion 2).

Selbst nach 40-stündigem Trocknen dieser Fraktion bei 70°C im Hochvakuum kann in Hohlräume des Moleküls eingelagertes Wasser nicht vollständig entfernt werden.

Das isolierte Produkt ergibt mit einer 1-2%igen Eisen(III)-chlorid-Lösung in einer methanolischen Natriumacetatlösung eine tiefrote Färbung.

Lösungsverhalten

bei Raumtemperatur sehr gut löslich in Wasser, Methanol und Ethanol, unlöslich dagegen in Aceton, Diethylether, Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff; in der Hitze in iso-Propanol löslich, dagegen unlöslich in n-Butanol;

Schmelzbereich: 57 - 60°C

Ausbeute: 11,47 Gramm (=21,90 mMol) $\hat{=}$ 22,0% d.Th.

Aufarbeitung der Fraktion 1

Um das in der Fraktion 1 noch enthaltene Natriumhydrogencarbonat zu entfernen, wird diese unter Rühren bei Raumtemperatur mit 100 ml abs. Ethanol versetzt.

Nach dem Abtrennen des darin unlöslichen Hydrogencarbonats wird das gelb bis dunkelgelb gefärbte Filtrat eingeeengt, was nach dem Trocknen im Hochvakuum ein hellbraunes pulveriges Produkt ergibt (Fraktion 3).

Gegenüber der Fraktion 1 zeigt eine methanolische Lösung der Fraktion 3 mit Eisen(III)-chlorid eine wesentlich deutlichere Rotfärbung.

Ausbeute: 1,67 Gramm (=3,19 mMol) $\hat{=}$ 3,2% d.Th.

Da sich die Fraktion 2 und die Fraktion 3 als dasselbe Reaktionsprodukt erweisen (Schmelzbereich, Lösungsverhalten und spektroskopische Ergebnisse stimmen überein) ergibt sich für die Synthese des 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butans nach der "modifizierten" Claisen-Kondensation eine Gesamtausbeute von 25,2%.

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3290 (m), 2920 (s), 2860 (m), 1700 (w), 1665 (w), 1560 (s), 1520 (m), 1445 (m), 1400 (s), 1305 (m), 1195 (m), 1085 (m), 1045 (w), 830 (w), 775 (w), 715 (w), 655 (w), 600 (w) cm⁻¹

^{13}C -NMR-Spektrum (100%iges Methanol)

gefundene Resonanzsignale	Strukturelemente
211,35; 198,02 ppm	>C=O
103,21 ppm	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C}=\text{CH}-\text{C}- \end{array}$
70,37 ppm	$-\text{CH}-\text{O}-$
66,89; 59,48; 53,98; 50,37 ppm	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$
48,68; 48,22 ppm	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$
44,68; 36,29 ppm	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}- \text{ bzw. } -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{}$
29,30 ppm	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$
24,69; 22,61 ppm	$-\text{CH}_3$

Das ^1H -NMR-Spektrum (D_2O) ist aufgrund der verschiedenen tautomeren Formen des Tris-1,3-Diketons und des in die Hohlräume des Liganden eingelagerten Wassers (Verbreiterung der Resonanzsignale aufgrund von Wasserstoffbrücken-Bindungen) schwer interpretierbar, so daß lediglich die Ergebnisse angegeben werden sollen:

$\delta = 1,00-1,20$ ppm, Multipllett
 $1,47-2,00$ ppm, Multipllett
 $2,10-2,26$ ppm, Multipllett
 $3,29-3,81$ ppm, Multipllett

UV-Spektrum

Lösungsmittel: 100%iges Methanol

$\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ nm}$

HPLC

Verwendete Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/8,0 mm)

Eluens: 60%iges Methanol

Am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge: 286 nm

Retentionszeiten

Retentionszeit	Intensität
2,35 Minuten	1,9%
2,70 Minuten	17,3%
3,00 Minuten	53,7%
3,85 Minuten	13,3%
4,10 Minuten	Hauptpeak
4,60 Minuten	4,2%
4,95 Minuten	2,6%
5,20 Minuten	3,3%

Elementaranalyse

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_9 \times 4,5\text{H}_2\text{O} (523,57)$

Ber.: C: 50,47%

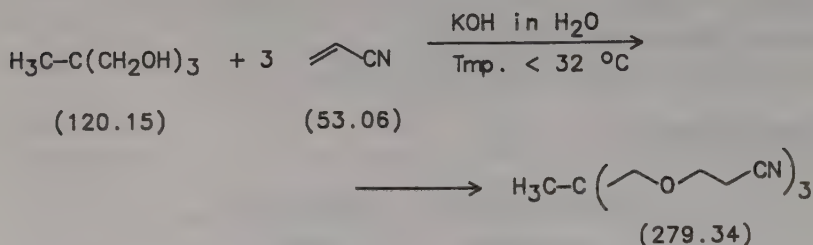
H: 8,28%

Gef.: C: 50,55%

H: 8,01%

G. 4. 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan

G. 4.1. 1,1,1-Tris-(2-oxa-4-cyano-n-butyl)-ethan



Ansatz: 39,80 Gramm Acrylnitril = 0,75 Mol $\hat{=}$ 49,4 ml
(d_4^{20} = 0,8060)
 30,04 Gramm "pract." 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-
 -ethan der Fa.Fluka = 0,25 Mol
 1,80 Gramm 40-gewichtsprozentige wäßrige KOH-Lö-
 sung $\hat{=}$ 1,5 ml (=6 Gew.% bezüglich Triol)

Durchführung

Das Triol wird in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit Druckausgleich in 100 ml N,N-Dimethylformamid gelöst und mit der wäßrigen KOH-Lösung versetzt.

Dann wird unter kräftigem Rühren das Acrylnitril zugetropft, wobei darauf geachtet wird, daß die Reaktionstemperatur nicht über 35°C ansteigt (Kühlung des Reaktionskolbens mittels einer Eis-Viehsalz-Kältemischung).

Der Reaktionsansatz wird nach der Zugabe des Acrylnitrils 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nachdem eine Überprüfung des Reaktionsumsatzes mittels der IR-Spektroskopie zwar bei 2240 cm^{-1} eine C $\equiv$ N-Absorptionsbande, aber trotzdem bei 3320 cm^{-1} eine deutliche OH-Absorptionsbande des Triols zeigt, werden erneut 30 ml Acrylnitril unter kräftigem Rühren und unter Kühlung zugetropft. Der Reaktionsansatz wird daraufhin weitere sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt, was zu einer weitgehenden Um-

setzung des Triols zum Trinitril führt (die OH-Valenzschwingung des Triols tritt im IR-Spektrum nicht mehr auf).

Anschließend wird mittels verdünnter Salzsäure neutralisiert und N,N-Dimethylformamid, Wasser und überschüssiges Acrylnitril werden im Ölpumpenvakuum bei 60-70°C abdestilliert.

Ähnlich wie bei der Synthese des 1,2,4-Tris-(2-cyano-ethoxy)-n-butans (vergl. G.3.1.) kann auch in diesem Fall eine destillative Aufreinigung des Trinitrils aufgrund einer thermischen Rückspaltung (Retro-Michael-Addition) nicht erreicht werden.

Ausbeute: 60,48 Gramm (=0,22 Mol) Trinitril $\hat{=}$ 86,6% d.Th.

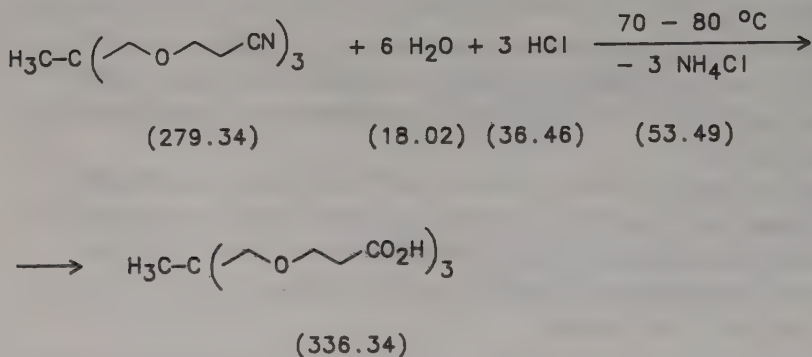
IR-Spektrum (CsBr-Platten)

2960 (s), 2930 (s), 2870 (s), 2240 (s), 1640 (w), 1565 (w), 1480 (m), 1455 (m), 1410 (m), 1360 (m), 1320 (m), 1255 (m), 1220 (m), 1170 (w), 1105 (s), 1070 (m), 1040 (w), 930 (w), 840 (w), 760 (w), 585 (w), 460 (w), 370 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO)

δ = 0,91 ppm (s, 3 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}}_3$)
 2,62; 2,69; 2,75 ppm (t, $^3\text{J}=5,9$ Hz, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CN}$)
 2,30 ppm (s, 6 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-$)
 3,51; 3,58; 3,65 ppm (t, $^3\text{J}=6,1$ Hz, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CN}$)

G. 4.2. 1,1,1-Tris-(2-oxa-4-carboxy-n-butyl)-ethan



Da das Reaktionsprodukt aus der Umsetzung des 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-ethans mit Acrylnitril destillativ nicht aufgereinigt werden kann (vergl. G.4.1.), IR- und NMR-spektroskopisch aber eindeutig als 1,1,1-Tris-(2-oxa-4-cyano-n-butyl)-ethan charakterisiert werden kann, wird das Trinitril als Rohprodukt umgesetzt.

Ansatz: 60,02 Gramm Trinitril = 0,22 Mol

130,24 Gramm konz. Salzsäure = 1,32 Mol $\hat{=}$ 110,0 ml
(d_4^{20} = 1,184)

300 ml abs. Aceton

Durchführung (42)

Das synthetische Vorgehen entspricht dem des 1,2,4-Tris-(2-carboxy-ethoxy)-n-butans (vergl. G.3.2.) bzw. dem der 4,7-Dioxa-decan-1,10-dicarbonsäure (vergl. G.1.2.).

Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die wichtigsten Punkte angegeben.

Das Trinitril wird mit der entsprechenden Menge an konz. Salzsäure versetzt und unter kräftigem Rühren zunächst vier Stunden auf 70-80°C und anschließend 40 Minuten auf 100°C erhitzt, wobei sich Ammoniumchlorid abscheidet.

Nach beendeter Umsetzung (Nitrilbande bei 2240 cm^{-1} tritt im

IR-Spektrum nicht mehr auf) wird die Salzsäure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der verbliebene braune Rückstand sechs Stunden im Ölpumpenvakuum bei 60°C getrocknet.

Um die Trisäure von dem bei der Hydrolyse entstandenen Ammoniumchlorid abzutrennen, wird diese mittels warmem abs. Aceton extrahiert. Das Aceton wird anschließend wieder abdestilliert und die somit erhaltene Trisäure im Hochvakuum getrocknet.

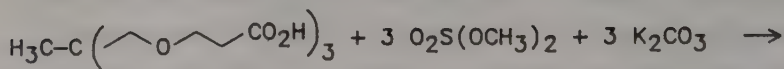
Die isolierte Trisäure zeigt eine hochviskose Konsistenz, so daß eine destillative Aufreinigung nicht erreicht werden kann.

Ausbeute: 63,88 Gramm (=0,19 Mol) Trisäure $\hat{=}$ 88,4% d.Th.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$)

$\delta = 0,80 \text{ ppm}$ (s, 3 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}}_3$)
 2,35; 2,42; 2,50 ppm (t, $^3\text{J}=6,4 \text{ Hz}$, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CO}_2\text{H}$)
 3,18 ppm (s, 6 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-$)
 3,49; 3,56; 3,62 ppm (t, $^3\text{J}=6,2 \text{ Hz}$, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$)

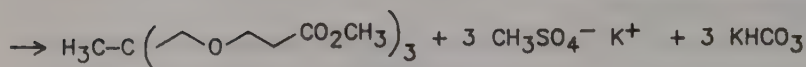
G. 4.3. 1,1,1-Tris-(2-oxa-4-carbmethoxy-n-butyl)-ethan



(336.34)

(126.13)

(138.11)



(378.42)

(135.16)

(100.12)

Ansatz: 63,50 Gramm Trisäure = 0,19 Mol

71,89 Gramm abs. Dimethylsulfat = 0,57 Mol $\hat{=}$ 54,0 ml
($d_4^{20}=1,3322$)

78,78 Gramm Pottasche = 0,57 Mol

350 ml abs. Aceton

Die Durchführung dieser Methylierungsreaktion und die Beobachtungen hierzu sind identisch mit der Synthese des 1,2,4-Tris-(2-carbmethoxy-ethoxy)-n-butans (vergl. G.3.3.).

Das nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes verbliebene dunkelbraun bis schwarz gefärbte Öl wird im Hochvakuum unter Verwendung einer Mikrodestille, die mit der Hochvakuumanlage über einen Metallschlauch verbunden ist, fraktioniert destilliert:

Siedepunkt	Druck	Fraktion	Menge
35-160°C	<0,1 Pa	Vorlauf, farblos	7,42 Gramm
160-162°C	<0,1 Pa	Hauptlauf, farblos	39,21 Gramm

Da sich die IR- und die ^1H -NMR-Spektren des Vorlaufs und des Hauptlaufs voneinander nicht unterscheiden, werden diese beiden Fraktionen zusammengegeben.

Ausbeute: 46,63 Gramm (=0,12 Mol) Trimethylester $\hat{=}$ 65,3% d.Th.

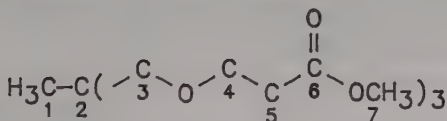
IR-Spektrum (Film)

2960 (m), 2870 (m), 1740 (s), 1435 (m), 1360 (m), 1320 (w),
1260 (m), 1190 (s), 1170 (s), 1110 (s), 1070 (m), 1020 (w),
990 (w), 845 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO)

$\delta = 0,78 \text{ ppm}$ (s, 3 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}}_3$)
2,44; 2,51; 2,58 ppm (t, $^3\text{J}=6,2 \text{ Hz}$, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CO}_2\underline{\text{CH}}_3$)
3,17 ppm (s, 6 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-$)
3,61 ppm (s, 9 Protonen, $-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CO}_2\underline{\text{CH}}_3$)
3,52; 3,63; 3,71 ppm (t, $^3\text{J}=6,6 \text{ Hz}$, 6 Protonen,
 $-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CO}_2\underline{\text{CH}}_3$)

^{13}C -NMR-Spektrum (100%iges Methanol)



nach der Inkrementmethodik
berechnete Resonanzsignale (55)

gefundene Resonanzsignale

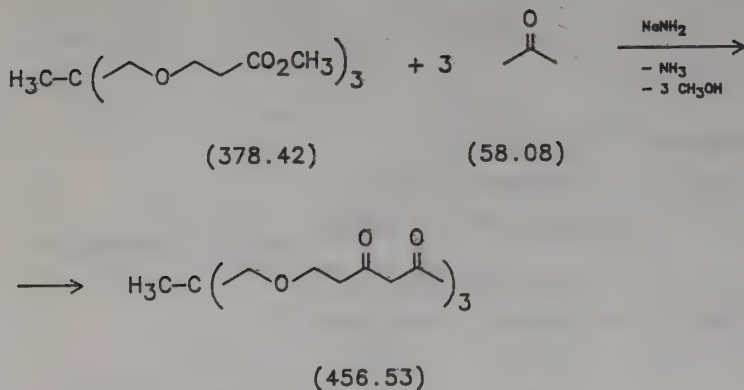
C 1 :	14,5 ppm	16,9 ppm
C 2 :	31,1 ppm	34,7 ppm
C 3 :	72,0 ppm	73,4 ppm
C 4 :	65,6 ppm	66,4 ppm
C 5 :	37,9 ppm	34,8 ppm
C 6 :	-	172,4 ppm
C 7 :	-	51,2 ppm

Elementaranalyse

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_9$ (378,42)

Ber.: C: 53,96% H: 7,99%
Gef.: C: 54,40% H: 7,55%

G. 4.4. 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan



Ansatz: 46,22 Gramm Trimethylester = 0,12 Mol
 73,03 Gramm Natriumamid/Toluol-Suspension
 (28,09 Gramm Natriumamid = 0,72 Mol)
 20,91 Gramm abs. Aceton = 0,36 Mol $\hat{=}$ 26,5 ml
 ($d_4^{20} = 0,7908$)
 700 ml abs. Ether

Durchführung

Die Reaktionsbedingungen sind identisch mit denen der Umsetzung des 1,2,4-Tris-(2-carbomethoxy-ethoxy)-n-butans mit Aceton und Natriumamid (vergl. G.3.4.), so daß an dieser Stelle nur die wichtigsten synthetischen Punkte angegeben werden sollen:

Zu der etherischen Suspension des Natriumamids (800 ml) wird bei 0-5°C unter kräftigem Rühren eine Lösung des Acetons in 100 ml abs. Ether getropft, wobei sich das Natrium-Aceton-Enolat ausbildet.

Unter weiterer Kühlung wird dann der Trimethylester (gelöst in 200 ml abs. Ether) der milchigen Suspension des Natrium-Aceton-Enolats zugetropft; dabei nimmt die Reaktionsmischung einen gelben Farbton an.

Der Reaktionsansatz wird über Nacht auf Raumtemperatur gerührt und mit dest. Wasser versetzt.

Die klare gelbe Wasserphase wird von der grünlichen Etherphase abgetrennt und mit CO_2 -Trockeneis versetzt, bis ein pH-Wert von 7 bis 8 erreicht ist.

Nach dem Abdestillieren des Wassers wird das bräunliche Rohprodukt 24-36 Stunden bei 60°C im Hochvakuum getrocknet. Die Aufarbeitung des Rohproduktes verläuft analog zur Synthese des 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butans (vergl. G.3.4.).

Auch in diesem Fall kann ein sehr hygroskopischer Charakter des Tris-1,3-Diketons festgestellt werden;

die in intramolekulare Hohlräume des Tris-1,3-Diketons eingelagerten Wassermoleküle können selbst nach 40-stündigem Trocknen bei 60°C im Hochvakuum bzw. nach 48-stündigem Gefriertrocknen nicht vollständig entfernt werden.

Das isolierte Produkt zeigt eine pulvrige Konsistenz und ergibt mit einer 1-2%igen Eisen(III)-chlorid-Lösung in einer methanolischen Natriumacetatlösung eine tiefrote Färbung.

Ausbeute: 18,82 Gramm (=34,43 mmol) $\hat{=}$ 28,2% d.Th.

Schmelzbereich: $71 - 75^\circ\text{C}$

Lösungsverhalten

bei Raumtemperatur sehr gut löslich in Wasser, Methanol, Ethanol und Dimethylsulfoxid;

unlöslich dagegen in Aceton, Diethylether, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol;

IR-Spektrum (KBr)

3400 (s), 2930 (s), 2870 (m), 1705 (w), 1665 (w), 1565 (s), 1510 (s), 1450 (w), 1410 (m), 1370 (w), 1310 (w), 1235 (s), 1185 (s), 1135 (m), 1045 (m), 910 (w), 860 (w), 825 (m), 755 (w), 655 (w), 610 (m), 555 (w), 535 (w), 445 (m),
400 (w) cm^{-1}

¹H-NMR-Spektrum (d₆-DMSO)

 $\delta = 0,70 \text{ ppm, Singulett}$

0,73 ppm, Singulett

0,99; 1,00; 1,04; 1,07; 1,15 ppm, Multiplett

1,32-2,57 ppm, breites Multiplett mit scharfen Signalen

bei 1,65; 1,85; 1,90; 2,05; 2,09; 2,17 ppm

3,17 ppm, Singulett

3,25 ppm, Singulett

3.33-3.99 ppm, breites nicht aufgelöstes Multiplett

4,50 ppm, Singulett

Auch in diesem Fall ist aufgrund der verschiedenen tautomeren Formen des Tris-1,3-Diketons das ^1H -NMR-Spektrum nur schwer interpretierbar.

UV-Spektrum

Lösungsmittel: 100%iges Methanol

$$\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$$

HPLC

Verwendete Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Eluens: 10%iges Methanol

Am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge: 280 nm

Retentionszeiten

Retentionszeit	Intensität
0,35 Minuten	1,7%
1,90 Minuten	24,0%
2,15 Minuten	4,3%
2,35 Minuten	8,7%
2,60 Minuten	Hauptpeak
3,95 Minuten	2,0%
4,40 Minuten	3,3%
5,15 Minuten	2,0%

Elementaranalyse

$$C_{23}H_{36}O_9 \times 5H_2O \quad (546,61)$$

Ber.:

C: 50,54%

H: 8.48%

Gef.:

C: 50,55%

H: 8.01%

G. 5. Umsetzungen des 2,4,15,17-Tetraketo-octadecans

G. 5.1. Umsetzung mit Kobalt(II)-acetylacetonat

1. Ansatz: 360 mg Kobalt(II)-acetylacetonat = 1,40 mmol
435 mg 2,4,15,17-Tetraketo-octadecan = 1,40 mmol
200 ml abs. o-Xylol

Durchführung nach "AV2" (vergl. Seite 67)

Das Reaktionsgemisch aus Kobalt(II)-acetylacetonat und dem Bis-Liganden in abs. o-Xylol wird bis zum Sieden erhitzt, wobei die Edukte vollständig gelöst werden und ein Farbumschlag von rotbraun nach dunkelrot-violett beobachtet werden kann.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein ziegelroter feiner Niederschlag aus, der abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet wird.

Abscheidung

Dauer: 3/4 h; Menge: 18 ml

Ausbeute: 260 mg (=0,77 mmol) $\hat{=}$ 50,5% d.Th.

Schmelzintervall: 135-170°C (eventuell aufgrund einsetzen-
der Polymerisation)

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3070 (w), 2925 (s), 2855 (m), 1585 (s), 1515 (s), 1400 (s),
1255 (m), 1165 (w), 1110 (w), 1080 (w), 1020 (m), 925 (w),
770 (w), 740 (w), 720 (w), 665 (w), 565 (w), 420 (w) cm^{-1}

Lösungsverhalten

bei Raumtemperatur in Benzol und Chloroform schwer löslich;
in der Hitze sowohl von Benzol wie auch von Chloroform ge-
löst;

Elementaranalyse

$C_{18}H_{28}CoO_4$ (367,36)	Ber.:	C: 58,86%	H: 7,68%
	Gef.:	C: 59,11%	H: 7,40%

Massenspektrum (keine Aufheizung der Substanz)

Massenzahl	relative Intensität (bezogen auf den Molekülpeak)	
	Ber.:	Gef.:
367	100	100
368	21	20
369	3	3

2. Ansatz: 360 mg Kobalt(II)-acetylacetonat = 1,40 mMol
 435 mg 2,4,15,17-Tetraketooctadecan = 1,40 mMol
 200 ml abs. o-Xylol

Durchführung nach "AV1" (vergl. Seite 66)

Der Reaktionsansatz wird lediglich bis zur Lösung der Edukte erwärmt, d.h. es wird nicht unter Rückfluß gekocht; die Farbe wechselt dabei von rotbraun nach tiefviolett.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der feine rotviolette Niederschlag abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (=0,14 mMol) $\hat{=}$ 9,7% d.Th.

Schmelzintervall: 80-120°C (eventuell aufgrund einsetzen-
der Polymerisation)

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

identisch mit dem des Kobaltkomplexes, der nach "AV2" dargestellt wird;

Lösungsverhalten

bei Raumtemperatur in Benzol und Chloroform schwer löslich;
in der Hitze in Benzol und in Chloroform löslich;

Elementaranalyse

$C_{18}H_{28}CoO_4$ (367,36)	Ber.:	C: 58,86%	H: 7,68%
	Gef.:	C: 58,52%	H: 7,70%

Ergebnisse der Ligandenaustauschreaktionen, bei denen Kobalt(II)-acetylacetonat mit wasserunlöslichen Bis-1,3-Di-

ketonen der allgemeinen Form $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-(CH_2)_n-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$

mit $n=8,11$ und 12 umgesetzt wurde, können der tabellarischen Zusammenstellung im Anhang der Arbeit (Tabelle 3) entnommen werden.

G. 5.2. Umsetzung mit Kupfer(II)-acetylacetonat

Ansatz: 120 mg Kupfer(II)-acetylacetonat = 0,46 mMol
142 mg 2,4,15,17-Tetraketooctadecan = 0,46 mMol
100 ml abs. o-Xylol

Durchführung nach "AV1" (vergl. Seite 66)

Das Reaktionsgemisch ist bei Raumtemperatur blau und in der Hitze grün gefärbt; nach kurzem Aufkochen (1 Min.) des Reaktionsgemisches und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein blauer flockiger Niederschlag aus, der abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wird.

Es kann somit ein hellblau gefärbter feiner Kupferkomplex isoliert werden, der an der Luft stabil ist.

Ausbeute: 60 mg (=0,16 mMol) $\hat{=}$ 35,3% d.Th.

Der Kupferkomplex beginnt sich ab 206°C zu zersetzen;

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3065 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1570 (s), 1510 (s), 1450 (s),
1405 (s), 1350 (m), 1275 (w), 1240 (w), 1190 (w), 1160 (s),
1020 (s), 950 (m), 920 (w), 850 (w), 780 (s), 740 (w),
720 (w), 680 (w), 650 (w), 635 (w), 620 (w), 580 (w),
500 (w), 470 (m), 445 (w), 280 (m) cm^{-1}

Lösungsverhalten

bei Raumtemperatur wird der Kupferkomplex von Benzol und von Chloroform angelöst;

in der Hitze von Benzol angelöst und in Chloroform gut löslich;

Elementaranalyse

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CuO}_4$ (371,96)

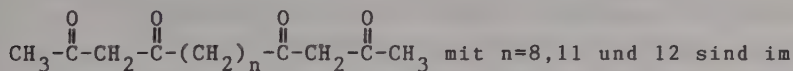
Ber.: C: 58,13% H: 7,59%

Gef.: C: 57,96% H: 7,72%

Massenspektrum (die Substanz wurde auf 90°C erhitzt)

Massenzahl	relative Intensität	
	(bezogen auf den Molekülpeak)	
	Ber.:	Gef.:
371	100	100
372	21	17
373	48	48
374	10	9
375	1	1

Ergebnisse der Umsetzungen von Kupfer(II)-acetylacetonat mit wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketonen der allgemeinen Form



Anhang der Arbeit dargestellt (Tabelle 4).

G. 6. Umsetzung des 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohe-
decans mit Mangan(II)-acetylacetonat

Ansatz: 1,07 Gramm 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketohe-
decans = 3,14 mMol

0,80 Gramm Mangan(II)-acetylacetonat = 3,14 mMol

Durchführung

In einem 100 ml-Schlenkkolben mit Tropftrichter und Druck-
ausgleich wird das wasserlösliche Bis-1,3-Diketon unter
Stickstoff-Atmosphäre und bei Raumtemperatur in 35 ml abs.
Ethanol gelöst.

Zu dieser gelb gefärbten Lösung wird bei Raumtemperatur
und unter kräftigem Rühren das Mangan(II)-acetylacetonat,
gelöst in 25 ml abs. Ethanol, getropft; dabei bildet sich
ein hellbrauner Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wird
unter Stickstoff-Atmosphäre abgefrittet, mit wenig kaltem
abs. Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Es kann somit eine an der Luft stabile Substanz isoliert
werden, die im IR-Spektrum typische Komplexierungseigen-
schaften zeigt.

Ausbeute: 0,51 Gramm (=1,50 mMol) $\hat{=}$ 47,8% d.Th.

Schmelzpunkt: 251-252°C (unter Zersetzung)

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3070 (w), 2960 (m), 2920 (m), 2870 (w), 1585 (s), 1510 (s),
1460 (s), 1395 (s), 1255 (s), 1190 (m), 1080 (w), 1040 (w),
1010 (s), 920 (s), 785 (m), 770 (s), 715 (w), 645 (m),
540 (s), 420 (s), 395 (m) cm^{-1}

Lösungsverhalten

der isolierte Mangan(II)-Komplex ist gut löslich in warmem
Methanol und Ethanol, schlechter dagegen in warmem Wasser;
in Benzol kann auch in der Hitze keine Löslichkeit festge-
stellt werden;

Elementaranalyse

$C_{14}H_{20}MnO_6$ (339,25)

Ber.: C: 49,57% H: 5,94%

Gef.: C: 49,15% H: 5,94%

Für das Mangan ergibt sich nach einer komplexometrischen Bestimmung (56) ein Gehalt von 15,7% (theor.: 16,2%).

G. 7. Umsetzung von Phenyl-bis(penta-2,4-dionato)-silicium-pentachlorostannat mit Bis-1,3-Diketonen

G. 7.1. Phenyl-bis(penta-2,4-dionato)-siliciumpenta-chlorostannat

Ansatz: 5,91 Gramm Acetylaceton = $5,90 \cdot 10^{-2}$ Mol $\hat{=}$ 6,1 ml
($d_4^{25}=0,9721$)
6,24 Gramm Phenyltrichlorsilan = $2,95 \cdot 10^{-2}$ Mol
 $\hat{=}$ 4,7 ml ($d_4^{18}=1,326$)
5,60 Gramm Zinntetrachlorid = $2,95 \cdot 10^{-2}$ Mol $\hat{=}$ 3,3 ml
($d=1,726$)

Durchführung

Zu einer Lösung des Acetylacetons in 80 ml abs. Chloroform wird unter Stickstoff-Atmosphäre Phenyltrichlorsilan (gelöst in 20 ml abs. Chloroform) unter kräftigem Rühren getropft. Dabei fällt wenig weißer Niederschlag aus, der sich bei der anschließenden Zugabe von Zinntetrachlorid (gelöst in 10 ml abs. Chloroform) wieder auflöst. Nach ca. 15 Minuten fällt erneut ein weißer Niederschlag aus (2,60 Gramm), der sich aufgrund des zu niedrigen Kohlenstoff-Gehaltes als nicht der gewünschte Siliciumkomplex erweist (C: 17,81%/H: 3,39%); vermutlich handelt es sich hierbei um einen nicht-ionischen Zinnkomplex. Zu dem gelb gefärbten Filtrat werden 100 ml abs. Ether gegeben, wobei sich ein dunkelgelbes Öl ausbildet. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das ölige Produkt mit einem Gemisch aus 150 ml abs. Dioxan und 20 ml abs. n-Hexan versetzt. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird die erstarrte Lösung langsam aufgetaut, wobei ein weißer Feststoff entsteht, der abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 3,51 Gramm (=5,86 mMol) $\hat{=}$ 19,8% d.Th.

Schmelzpunkt: 107°C

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3110 (w), 3060 (w), 2960 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1560 (s),
1450 (s), 1370 (s), 1305 (s), 1250 (s), 1110 (s), 1030 (s),
960 (s), 940 (m), 885 (s), 865 (s), 860 (s), 835 (w),
805 (s), 720 (s), 650 (m), 615 (s), 600 (m), 550 (m),
535 (s), 460 (s), 315 (s) cm^{-1}

Elementaranalyse

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}_5\text{O}_4\text{SiSn}$ (599,36)

Ber.: C: 32,06% H: 3,20%

Gef.: C: 33,77% H: 4,84%

G. 7.2. Phenyl-(nonadeca-2,4,16,18-tetronato)-silicium-
-pentachlorostannat

Ansatz: 0,52 Gramm Phenyl-bis(penta-2,4-dionato)-silicium-
-pentachlorostannat = $8,63 \cdot 10^{-4}$ Mol
0,28 Gramm 2,4,16,18-Tetraketonadecan =
= $8,63 \cdot 10^{-4}$ Mol

Durchführung

Eine Lösung von Phenyl-bis(penta-2,4-dionato)-silicium-pentachlorostannat in 50 ml abs. Chloroform und eine Lösung von 2,4,16,18-Tetraketonadecan in 50 ml abs. Chloroform und 35 ml abs. Ethanol werden gleichzeitig unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur in ca. 100 ml abs. Chloroform getropft. Die Tropfgeschwindigkeit der beiden Lösungen wird dabei so einreguliert, daß nach ca. drei Stunden beide Lösungen zugetropft sind.

Die klare, leicht gelb gefärbte Reaktionslösung wird dann unter schwachem Erwärmen auf ca. 50 ml eingengt und anschließend mit ca. 50 ml abs. n-Hexan versetzt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgefrittet, mit abs. n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Die Lösungsmittel des gelb gefärbten Filtrats werden im Ölpumpenvakuum abdestilliert und es verbleibt nach dem Trocknen im Hochvakuum ein sehr viskoses Produkt; es handelt sich hierbei um oligomere bzw. polymere Komplexe des Siliciums bzw. des Zinns.

Das isolierte weiße Reaktionsprodukt zeigt im Vergleich zum angestrebten Siliciumkomplex einen zu niedrigen Kohlenstoff-Gehalt (Ber.: C: 41,50%; H: 4,88%/ Gef.: C: 31,65%; H: 4,25%); vermutlich ist der Siliciumkomplex durch einen Zinnkomplex verunreinigt, der quantitativ bei der Umsetzung des Bis-Liganden mit Phenyltrichlorsilan und Zinntetrachlorid entsteht (vergl. F.2.3.).

Der Siliciumkomplex kann angereichert werden, indem der

ausgefällte Niederschlag bei Raumtemperatur mit einem Gemisch aus 50 ml abs. Chloroform und 10 ml abs. Ethanol versetzt wird, da der Siliciumkomplex gegenüber dem Zinnkomplex darin eine bessere Löslichkeit zeigt (Ausbeute: 0,11 Gramm $\hat{=}$ 17,6% d.Th.; Elementaranalyse: Gef.: C: 35,82%; H: 5,12%).

Eine Umkristallisation zur Aufreinigung des Siliciumkomplexes erweist sich nicht als praktikabel, da sich der Siliciumkomplex bei nur schwachem Erwärmen zersetzt.

Schmelzpunkt: 185-186°C (unter Zersetzung)

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3110 (w), 3050 (w), 2990 (m), 2910 (w), 1545 (s), 1410 (s), 1380 (s), 1350 (s), 1310 (s), 1215 (m), 1190 (m), 1035 (s), 960 (s), 940 (s), 830 (s), 745 (s), 725 (s), 655 (s), 620 (s), 540 (s), 460 (s), 425 (w), 350 (w), 290 (s) cm^{-1}

G. 7.3. Phenyl-(7,10-dioxa-hexadeca-2,4,13,15-tetronato)-
-silicium-pentachlorostannat

Ansatz: 70,1 mg Phenyl-bis(penta-2,4-dionato)-silicium-
pentachlorostannat = $1,17 \cdot 10^{-4}$ Mol

39,8 mg 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecan
= $1,17 \cdot 10^{-4}$ Mol

Durchführung

Phenyl-bis(penta-2,4-dionato)-silicium-pentachlorostannat und 7,10-Dioxa-2,4,13,15-tetraketo-hexadecan werden unter Stickstoff-Atmosphäre mit 10 ml abs. Ethanol versetzt. Dabei entsteht bei Raumtemperatur eine klare farblose Lösung, aus der nach ca. 10 min. ein weißer Feststoff ausfällt, der abgefrittet, mit wenig kaltem abs. Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 19,0 mg ($= 2,77 \cdot 10^{-5}$ Mol) $\hat{=}$ 23,7% d.Th.

Schmelzpunkt: der weiße Siliciumkomplex beginnt sich ab 200°C zu zersetzen;

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3100 (w), 3040 (w), 2920 (w), 1540 (s), 1420 (m), 1385 (m),
1335 (s), 1305 (s), 1055 (s), 1010 (s), 960 (m), 930 (m),
830 (m), 800 (m), 720 (s), 650 (w), 615 (m), 570 (w),
535 (s), 455 (m), 310 (s) cm^{-1}

Elementaranalyse

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cl}_5\text{O}_6\text{SiSn}$ (685,46)	Ber.: C: 35,05% H: 3,68%
	Gef.: C: 33,57% H: 4,17%

Nach dem Abtrennen des beschriebenen Siliciumkomplexes werden zum erhaltenen, leicht gelb gefärbten Filtrat ca. 50 ml abs. n-Hexan gegeben; dabei bildet sich kein weiterer Niederschlag aus. Daher wird das Filtrat im Ölpumpenvakuum bei 35°C vollständig eingeeengt und es verbleibt ein gelber öli-

ger Rückstand, der nicht zur Kristallisation gebracht werden kann.

Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um oligomere bzw. polymere Komplexe des Siliciums bzw. des Zinns.

Diese Fraktion wurde nicht weiter untersucht.

G. 8. Umsetzungen des 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-
-n-butans

G. 8.1. Umsetzung mit Mangan(III)-acetylacetonat

Ansatz: 0,66 Gramm Tris-1,3-Diketon = 1,25 mMol
0,44 Gramm Mangan(III)-acetylacetonat = 1,25 mMol

Durchführung

In einem 100 ml-Schlenkkolben wird unter Stickstoff-Atmosphäre das Tris-1,3-Diketon in 50 ml abs. Ethanol gelöst. Zu dieser gelb gefärbten Lösung werden bei Raumtemperatur und unter kräftigem Rühren 30 ml einer ethanolischen Lösung von Mangan(III)-acetylacetonat langsam getropft. Die Reaktionslösung färbt sich dabei dunkelbraun, bleibt aber vollkommen klar.

Der Reaktionsansatz wird anschließend 1 1/2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein hellbrauner Niederschlag ausbildet.

Dieser Niederschlag wird unter Stickstoff-Atmosphäre abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet.

Somit kann ein feinpulvriges hellbraunes Produkt isoliert werden, das an der Luft stabil ist.

Zur Erhöhung der Ausbeute wird die Mutterlauge auf ca. die Hälfte ihres Volumens eingeengt, wobei erneut ein Niederschlag ausfällt, der sich als identisch mit der ersten Fraktion erweist.

Ausbeute: 0,19 Gramm (=0,32 mMol) $\hat{=}$ 50,6% d.Th.

Schmelzpunkt: 278-279°C (unter Zersetzung)

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3070 (w), 2960 (m), 2920 (w), 1590 (s), 1515 (s), 1465 (m),
1405 (m), 1260 (s), 1195 (m), 1080 (w), 1015 (s), 920 (s),
860 (w), 790 (m), 770 (s), 720 (w), 650 (m), 545 (s),
420 (s), 400 (m) cm^{-1}

Lösungsverhalten

bei Raumtemperatur gut löslich in N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, weniger gut löslich in Ethanol und unlöslich in Chloroform und Benzol;

auch in der Hitze in Chloroform und Benzol unlöslich;

Elementaranalyse

$\left[C_{22}H_{31}MnO_9 \times Mn^{3+} \right] 3OH^-$ (600,38)	Ber.:	C: 44,01%	H: 5,71%
	Gef.:	C: 45,51%	H: 5,81%

Die angegebene stöchiometrische Zusammensetzung des Mangan-komplexes wird durch eine komplexometrische Bestimmung des Mangans (56) belegt.

Als Mittelwert ergibt sich für das Mangan nach einem Aufschluß des isolierten Komplexes mittels konz. Schwefelsäure ein Gehalt von 19,22% (theoret. Mangan-Gehalt: 18,30%).

G. 8.2. Umsetzung mit Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-
-tetrachloroferrat

Ansatz: 0,67 Gramm 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-bu-
tan = 1,27 mMol
0,66 Gramm Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-te-
trachloroferrat = 1,27 mMol

Durchführung

Das Tris-1,3-Diketon wird unter Stickstoff-Atmosphäre zu-
sammen mit dem in der Literatur bekannten Tris-(penta-2,4-
-dionato)-silicium-tetrachloroferrat (31) in 50 ml abs.
Chloroform und 30 ml abs. Ethanol gelöst.

Dieser Reaktionsansatz wird zwei Tage bei Raumtemperatur
gerührt, wobei die zunächst gelbliche Lösung einen roten
bis dunkelroten Farbton annimmt. (Dies deutet darauf hin,
daß der Tris-Ligand in einer Nebenreaktion eine Komplex-
bildung mit Eisen(III) eingeht.)

Die klare Reaktionslösung wird auf ca. 50 ml ihres Volu-
mens eingeeengt und durch die Zugabe von ca. 200 ml abs.
n-Hexan scheidet sich ein öliges Reaktionsprodukt ab, das
beim Trocknen im Hochvakuum fest wird.

Ausbeute: 85,9 mg

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3250 (w), 2910 (w), 1690 (w), 1515 (m), 1370 (m), 1230 (m),
1180 (s), 1040 (s), 860 (m), 710 (m), 600 (m), 550 (m),
440 (m), 375 (s) cm^{-1}

Elementaranalyse

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{Cl}_4\text{FeO}_9\text{Si}$ (665,23)	Ber.:	C: 39,72%	H: 4,70%
	Gef.:	C: 41,34%	H: 6,16%

G. 9. Umsetzungen des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans

G. 9.1. Umsetzung mit Mangan(III)-, Chrom(III)- und Eisen(III)-acetylacetonat

Allgemeine Durchführung

In einem 100 ml-Zweihalsschlenkkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wird unter Stickstoff-Atmosphäre eine Lösung von 0,68 Gramm (=1,25 mMol) des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans in 50 ml abs. Ethanol vorgelegt.

Zu dieser gelb gefärbten Lösung des Tris-1,3-Diketons werden innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur und unter kräftigem Rühren 30 ml einer ethanolischen Lösung von 1,25 mMol an Mangan(III)-, Eisen(III)- bzw. Chrom(III)-acetylacetonat getropft. Dabei bleibt der Reaktionsansatz klar und nimmt die Farbe des entsprechenden Acetylacetonats an.

Daraufhin wird 1 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich der Farbton der Lösung verstärkt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich im Falle der Umsetzung des Tris-1,3-Diketons mit Mangan(III)-acetylacetonat ein Niederschlag aus, was für die Umsetzungen mit Eisen(III)- und Chrom(III)-acetylacetonat nicht zutrifft.

Deshalb wird der Reaktionsansatz mit Eisen(III)- bzw. Chrom(III)-acetylacetonat auf ca. 25 ml eingeeengt, was auch in diesen Fällen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zur Ausbildung eines feinen Niederschlags führt. Der Niederschlag wird unter Stickstoff-Atmosphäre abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet.

Auf diese Weise können feinpulvrige Komplexe des 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethans mit Mangan(III), Eisen(III) und Chrom(III) als Zentralatome gewonnen werden.

Die getrockneten Komplexe sind an der Luft stabil.

Die jeweilige Ansatzgröße und die experimentellen Ergebnisse der beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen können der nachfolgenden Zusammenstellung entnommen werden.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Tris-1,3-Diketonato-Komplexe wird neben C/H-analytischen Ergebnissen durch eine quantitative Bestimmung des Metallgehaltes festgelegt.

Nach einem Aufschluß der isolierten Komplexe mittels konz. Schwefelsäure können komplexometrisch (56) folgende Ergebnisse erhalten werden (es handelt sich um Mittelwerte aus jeweils mindestens drei Bestimmungen):

Mangan-Gehalt: gef.: 15,52% theoret.: 14,68%;

Eisen-Gehalt : gef.: 17,34% theoret.: 18,13%;

Chrom-Gehalt : gef.: 13,12% theoret.: 14,00%;

Die IR-spektroskopischen Daten der isolierten Komplexe können aus der Tabelle 5 im Anhang der Arbeit ersehen werden.

Lösungsverhalten der isolierten Komplexe

Mangan(III)-Komplex:

bei Raumtemperatur sehr gut löslich in Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid und gut löslich in Ethanol;
sehr schlecht löslich dagegen in Acetonitril und unlöslich in Chloroform, Dioxan und Toluol;
in der Hitze ebenfalls unlöslich in Chloroform, Dioxan und Toluol;

Eisen(III)-Komplex:

bei Raumtemperatur gut bis sehr gut löslich in Ethanol, Chloroform, Dioxan, Toluol, Acetonitril, N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid;

Chrom(III)-Komplex:

das Lösungsverhalten entspricht dem des Eisen(III)-Komplexes;

Tabellarische Übersicht der Ligandenaustauschreaktionen von 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan mit Mangan(III)-, Eisen(III)- und Chrom(III)-acetylacetonat

Tris-1,3-Diketonato-Komplex	Ansatz		Ausbeute	Schmelzpkt.	C/H-Gehalt		Aussehen
	Tris-1,3-Diketon	Acetylacetonat			gef.	theor.	
Mn(III)-Komplex $\left[\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{MnO}_9 \times 0,5\text{Mn}^{3+} \right] 1,5\text{OH}^-$ $(561,43)$	0,68 Gramm (=1,25 mMol)	0,44 Gramm (=1,25 mMol)	0,22 Gramm (=0,39 mMol) ±47,0%	268-269°C unter Zersetzung	C:48,03% H: 5,85%	C:49,21% H: 6,19%	feinpulvrig, hellbraun
Fe(III)-Komplex $\left[\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{FeO}_9 \times \text{Fe}^{3+} \right] 3\text{OH}^-$ $(616,22)$	0,68 Gramm (=1,25 mMol)	0,44 Gramm (=1,25 mMol)	0,12 Gramm (=0,20 mMol) ±31,2%	ab 358°C beginnende Zersetzung	C:46,50% H: 5,38%	C:44,83% H: 5,89%	feinpulvrig, ziegelrot
Cr(III)-Komplex $\left[\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{CrO}_9 \times 0,5\text{Cr}^{3+} \right] 1,5\text{OH}^-$ $(557,01)$	0,68 Gramm (=1,25 mMol)	0,44 Gramm (=1,25 mMol)	0,18 Gramm (=0,32 mMol) ±39,8%	212-213°C unter Zersetzung	C:51,52% H: 5,95%	C:49,60% H: 6,24%	feinpulvrig, violett

G. 9.2. Umsetzung mit Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-tetrachloroferrat

Ansatz: 0,69 Gramm 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan = 1,27 mMol
0,66 Gramm Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-tetrachloroferrat = 1,27 mMol

Durchführung

Eine Lösung des Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-tetrachloroferrats (31) in 50 ml abs. Chloroform und eine Lösung des Tris-Liganden in 50 ml abs. Ethanol werden unter Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur synchron innerhalb von zwei Stunden zu ca. 80 ml abs. Chloroform getropft.

Nach dem Zutropfen der Reaktanden entsteht eine klare, leicht rot gefärbte Reaktionslösung; diese wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag ausbildet, der abgefrittet, mit wenig kaltem abs. Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 95,2 mg

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3400 (m), 2920 (w), 2850 (m), 1700-1550 (m), 1370 (m), 800 (w), 750 (w), 460 (w) cm^{-1}

Bei einer Reaktionsführung analog zur Umsetzung des 1,2,4-Tris-(hexa-3,5-dion-1-oxy)-n-butans mit Tris-(penta-2,4-dionato)-silicium-tetrachloroferrat (vergl. G.8.2.) resultiert ebenfalls ein oligomeres bzw. polymeres Reaktionsprodukt. Das IR-Spektrum des erhaltenen weißen Feststoffes ist nur schlecht aufgelöst und zeigt bei 3400 cm^{-1} eine Absorptionsbande für eine OH-Valenzschwingung bzw. bei 1670 cm^{-1} eine Absorptionsbande für eine C=O-Valenzschwingung.

cher trockener Stickstoffstrom geleitet, um einerseits das bei der Zugabe von Titan-tetrachlorid entstandene HCl weitgehend zu entfernen und um andererseits den Reaktionsansatz einzuengen.

Der Reaktionsansatz wird insgesamt auf ca. 80 ml eingeengt und mit ca. 150 ml abs. n-Hexan versetzt; dabei fällt ein flockiger gelb bis orange gefärbter Niederschlag aus.

Dieser Niederschlag wird unter Stickstoff-Atmosphäre abgesaugt und aus einem Lösungsmittelgemisch aus abs. Methylenchlorid und abs. n-Hexan umkristallisiert.

Auf diese Weise kann nach dem Trocknen im Hochvakuum eine gelb bis orange gefärbte Substanz von pulvriger Konsistenz isoliert werden, die an der Luft innerhalb weniger Minuten unter Zersetzung zerfließt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ansatzgrößen und die Ausbeuten dieser Umsetzungen bzw. die Schmelzpunkte und die C/H-Analysen der isolierten Titankomplexe zusammengefaßt.

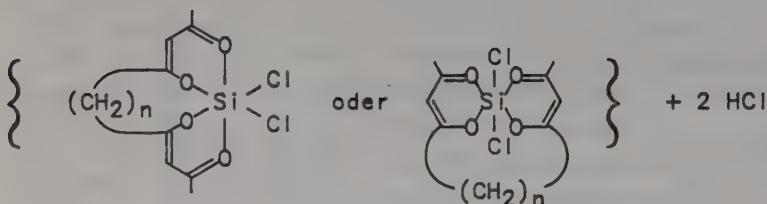
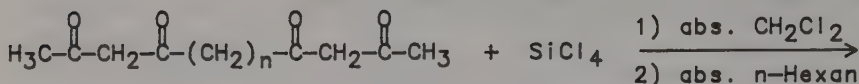
Die Daten der IR- bzw. ^1H -NMR-Spektren der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Titans sind im Anhang der Arbeit (Tabelle 6 und Tabelle 7) angegeben.

Tabellarische Übersicht der Umsetzungen wasserunlöslicher Bis-

-1,3-Diketone der allgemeinen Form $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
mit Titantetrachlorid in abs. Methylenchlorid

n	Ansatz		Ausbeute	Schmp.	C/H-Analyse	
	Bis-1,3-Diketon	TiCl ₄			Ber.:	Gef.:
8	1,02 Gramm (=3,61 mMol)	0,40 ml (=0,69 Gramm) =3,61 mMol	0,06 Gramm (=0,15 mMol) ±4,2%	156- 157°C	C: 48,14% H: 6,06%	47,63% 6,08%
9	1,07 Gramm (=3,61 mMol)	0,40 ml (=0,69 Gramm) =3,61 mMol	0,16 Gramm (=0,39 mMol) ±10,7%	116- 117°C	C: 49,42% H: 6,34%	50,20% 6,62%
10	1,12 Gramm (=3,61 mMol)	0,40 ml (=0,69 Gramm) =3,61 mMol	0,14 Gramm (=0,33 mMol) ±10,0%	137- 138°C	C: 50,60% H: 6,61%	50,17% 6,55%
11	1,17 Gramm (=3,61 mMol)	0,40 ml (=0,69 Gramm) =3,61 mMol	0,11 Gramm (=0,25 mMol) ±7,9%	122- 123°C	C: 51,72% H: 6,85%	50,63% 6,47%
12	1,22 Gramm (=3,61 mMol)	0,40 ml (=0,69 Gramm) =3,61 mMol	0,08 Gramm (=0,18 mMol) ±4,9%	159°C	C: 52,76% H: 7,09%	52,73% 6,68%

G. 11. Umsetzung von wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketonen mit Siliciumtetrachlorid in abs. Methylenchlorid



$$n = 10, 11$$

Allgemeine Durchführung

In einem ausgeheizten 250 ml-Schlenkkolben werden unter Stickstoff-Atmosphäre jeweils 2,94 mMol des wasserunlöslichen Bis-1,3-Diketons mit ca. 200 ml abs. Methylenchlorid versetzt, wobei der Bis-Ligand in Abhängigkeit von der Länge der Oligomethylenkette verschieden gut gelöst werden kann.

Die stöchiometrische Menge an Siliciumtetrachlorid (0,34 ml $\hat{=}$ 2,94 mMol) wird dann bei Raumtemperatur mittels einer Hamilton-Spritze unter kräftigem Rühren innerhalb von 20 Minuten zugetropft.

Nach der Zugabe von 2-3 Tropfen an Siliciumtetrachlorid erhält man in allen Fällen eine klare gelbliche Lösung, die sich allerdings nach weiterer Zugabe an Siliciumtetrachlorid eintrübt.

Während des Zutropfens von Siliciumtetrachlorid ist eine deutliche HCl-Entwicklung festzustellen.

Nach beendetem Zutropfen des Siliciumtetrachlorids wird ein weißer Niederschlag (Fraktion 1) von der gelb gefärbten Reaktionslösung abgetrennt.

Dann wird durch die klare gelbliche Reaktionslösung ein

trockener Stickstoffstrom geleitet, um einerseits die Lösung einzuengen und um andererseits das bei der Reaktion entstandene HCl weitgehend zu entfernen.

Die Reaktionslösung wird auf ca. 30 ml eingeeengt und mit ca. 50 ml abs. n-Hexan versetzt, wobei ein leicht gelb gefärbter Niederschlag ausfällt.

Nach dem Stehenlassen über Nacht wird der Niederschlag isoliert und im Hochvakuum getrocknet (Fraktion 2).

Die gelb gefärbte Mutterlauge wird nicht näher untersucht.

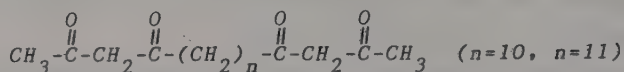
Zur Aufreinigung der Fraktion 2 wird diese mit ca. 20 ml abs. Methylenchlorid versetzt und darin fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach dem Abtrennen der in Methylenchlorid unlöslichen Verbindung (Fraktion 3) wird das Filtrat vollständig eingeeengt und es verbleibt nach dem Trocknen im Hochvakuum ein leicht gelb gefärbter Feststoff von feinpulvriger Konsistenz (Fraktion 4).

Die jeweilige Ansatzgröße und die experimentellen Ergebnisse für die Umsetzung von 2,4,15,17-Tetraketooctadecan bzw. von 2,4,16,18-Tetraketononadecan mit Siliciumtetrachlorid können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

Im Anhang der Arbeit sind die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums denen der freien Bis-1,3-Diketone gegenübergestellt (Tabelle 8 und Tabelle 9).

Tabellarische Übersicht der Umsetzungen wasserunlöslicher
Bis-1,3-Diketone der allgemeinen Form



mit Siliciumtetrachlorid in abs. Methylenchlorid

		n=10	n=11
Ansatz	Bis-1,3-Diketon	0,91 Gramm (=2,94 mMol)	0,95 Gramm (=2,94 mMol)
	SiCl ₄	0,50 Gramm (=2,94 mMol) ±0,34 ml	0,50 Gramm (=2,94 mMol) ±0,34 ml
Fraktion 1	Ausbeute	0,11 Gramm	0,28 Gramm
	C/H-Analyse	C: 43,11% H: 6,63%	C: 19,55% H: 2,31%
Fraktion 2	Ausbeute	0,41 Gramm	0,31 Gramm
	C/H-Analyse	C: 59,65% H: 8,54%	C: 58,37% H: 8,50%
Fraktion 3	Ausbeute	0,01 Gramm	0,01 Gramm
Fraktion 4	Ausbeute	0,40 Gramm (=0,98 mMol) ±33,5%	0,30 Gramm (=0,71 mMol) ±24,3%
	C/H-Analyse	C: 53,96% H: 8,38%	C: 54,06% H: 8,24%
theoret. Kohlenst.- bzw. Wasserst.-Geh.	Kohlenstoff-Geh.	53,07%	54,15%
	Wasserstoff-Geh.	6,93%	7,18%

G. 12. Synthese eines bicyclischen Ligandensystems auf
o-Diphenolbasis

G. 12.1. Synthese von Tris-(2-aminoethyl)-amin

Zur Synthese des Tris-(2-aminoethyl)-amins wird in einem ersten Reaktionsschritt Phthalsäureanhydrid mit Monoethanolamin unter Wasserabspaltung zu N-2-Hydroxyethylphthalimid umgesetzt;

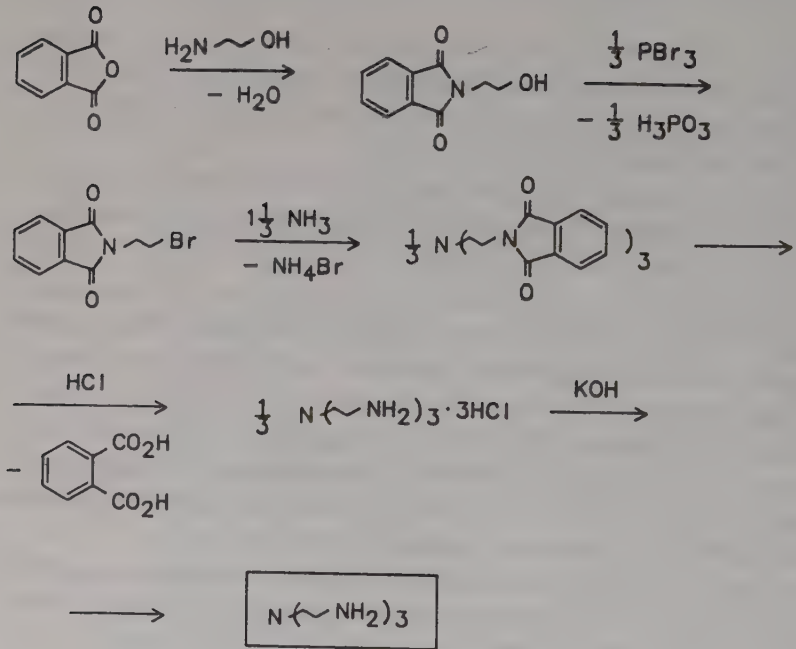
das N-2-Hydroxyethylphthalimid wird nicht isoliert und ergibt mit Phosphortribromid unter Ausbildung von Phosphoriger Säure in 78%iger Ausbeute N-2-Bromethylphthalimid (57).

In einem zweiten Reaktionsschritt wird durch die Schmelze des N-2-Bromethylphthalimids Ammoniak geleitet, was neben Ammoniumbromid in 58%iger Ausbeute zu Triphthalyltriamidotriethylamin führt (58).

Eine anschließende hydrolytische Spaltung des Triphthalyltriamidotriethylamins mittels konzentrierter Salzsäure ergibt die Phthalsäure und das Hydrochlorid des Tris-(2-aminoethyl)-amins in 86%iger Ausbeute (58).

In einem letzten Reaktionsschritt wird das Hydrochlorid des Tris-(2-aminoethyl)-amins mittels Kaliumhydroxid mit einer Ausbeute von 42% in das freie Amin überführt (58).

Zusammengefaßt ergibt sich für das Tris-(2-aminoethyl)-amin folgender Syntheseverlauf:



G. 12.2. Synthese von 2,3-Dimethoxy-4-carbomethoxy-benzoylchlorid

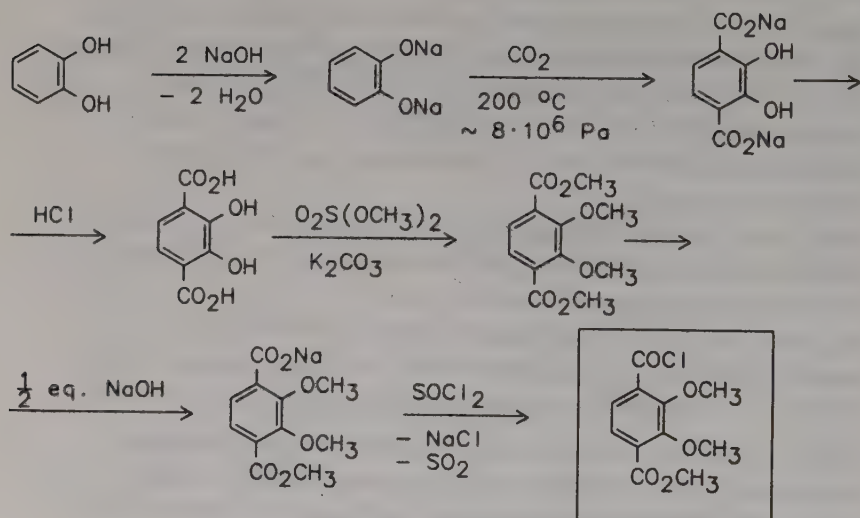
Zur Synthese des 2,3-Dimethoxy-4-carbomethoxy-benzoylchlorids wird Brenzcatechin mittels Natriumhydroxid unter Stickstoff-Atmosphäre in sein Dinatriumsalz überführt, das unter Einwirkung von Kohlendioxid im Autoklaven bei ca. $8 \cdot 10^6$ Pa und bei 200°C zu dem luftstabilen Dinatriumsalz der 2,3-Dihydroxy-terephthalsäure umgesetzt wird.

Eine anschließende Behandlung mittels verdünnter Salzsäure ergibt in einer Gesamtausbeute von 93% die freie 2,3-Dihydroxy-terephthalsäure (59).

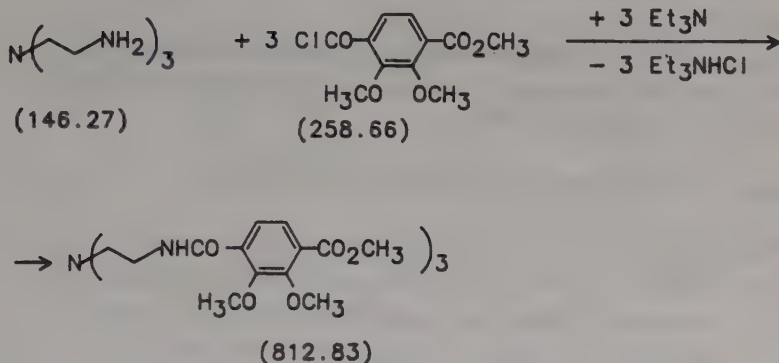
In einem weiteren Reaktionsschritt erhält man mittels Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in einer Ausbeute von 72% den 2,3-Dimethoxy-terephthalsäure-dimethylester (60).

Eine Verseifung dieses Dimethylesters mit einem halben Äquivalent an Natriumhydroxid ergibt das Natriumsalz der 2,3-Dimethoxy-4-carbomethoxy-benzoesäure (58%ige Ausbeute) (61), das schließlich unter Einwirkung von Thionylchlorid mit einer Ausbeute von 92% das 2,3-Dimethoxy-4-carbomethoxy-benzoylchlorid ergibt (61).

Zusammengefaßt ergibt sich für das 2,3-Dimethoxy-4-carbomethoxy-benzoylchlorid folgender Reaktionsverlauf:



G. 12.3. N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-4'-carbmethoxy-N'-
-benzoylamidoethyl)-amin (1)



Ansatz: 0,90 Gramm Tris-(2-aminoethyl)-amin = 6,15 mMol
 4,78 Gramm 2,3-Dimethoxy-4-carbmethoxy-benzoyl-
 -chlorid = 18,48 mMol
 2,11 Gramm abs. Triethylamin = 20,81 mMol $\hat{=}$ 2,9 ml
 ($d^{25}_4=0,7255$)

Durchführung

In einem 250 ml-Schlenkkolben mit Tropftrichter werden unter Stickstoff-Atmosphäre Triethylamin und Tris-(2-aminoethyl)-amin in 90 ml abs. N,N-Dimethylacetamid gelöst. Zu dieser gelb gefärbten Lösung wird dann bei Raumtemperatur und unter kräftigem Rühren eine Lösung des 2,3-Dimethoxy-4-carbmethoxy-benzoylchlorids in 60 ml abs. N,N-Dimethylacetamid getropft, wobei Triethylammoniumchlorid ausfällt.

Der Reaktionsansatz wird insgesamt vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel schließlich abdestilliert.

Der braun gefärbte Rückstand wird daraufhin in Chloroform gelöst und zunächst mit einer 2%igen Natronlauge, dann einer 2%igen Salzsäure und zuletzt mit dest. Wasser gewaschen.

Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Chloroform abdestilliert und der braun gefärbte viskose Rückstand zur Entfernung letzter Lösungsmittelreste eine Stunde bei 130°C im Hochvakuum getrocknet.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur verbleibt eine braun gefärbte glasige Substanz, die eine weiche Konsistenz zeigt und bei $0-5^\circ\text{C}$ erstarrt.

Ausbeute: 4,55 Gramm ($=5,60 \text{ mMol}$) $\hat{=}$ 91% d.Th.

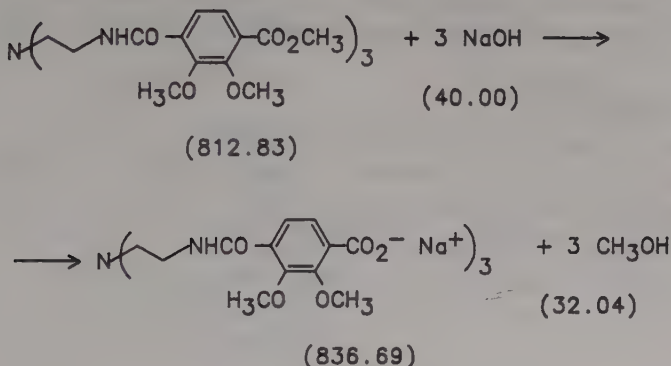
IR-Spektrum (KBr)

3380 (s), 2990 (m), 2945 (s), 2830 (m), 1730 (s), 1655 (s), 1520 (s), 1455 (s), 1430 (m), 1400 (s), 1290 (s), 1190 (w), 1130 (w), 1010 (s), 970 (m), 920 (w), 875 (w), 840 (w), 800 (m), 755 (m), 720 (w), 660 (w), 600 (w) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$

δ = 2,74-3,20 ppm (m, 6 Protonen, $\text{N-CH}_2\text{-C-}$)
3,45-3,77 ppm (m, 6 Protonen, $\text{-C-CH}_2\text{-NHCO-}$)
3,86 ppm (s, 9 Protonen, $\text{Ar-CO}_2\text{CH}_3$)
3,93 ppm (s, 9 Protonen, Ar-OCH_3)
3,95 ppm (s, 9 Protonen, Ar-OCH_3)
7,44; 7,54; 7,67; 7,76 ppm (AB-System, $J_{\text{AB}}=8,2 \text{ Hz}$,
6 Protonen, Ar-H)
8,20 ppm (s, breit, 3 Protonen, -NH-)

G. 12.4. N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-4'-carboxy-N'-benzoyl-amidoethyl)-amin-Trinatriumsalz (2)



Ansatz: 4,40 Gramm (1) = 5,41 mMol
 0,65 Gramm NaOH-Plätzchen = 16,25 mMol

Durchführung:

In einem 250 ml-Rundkolben wird eine Lösung von (1) in 90 ml dest. Methanol und 2 ml dest. Wasser mit einer stöchiometrischen Menge an NaOH-Plätzchen versetzt.

Dieser Reaktionsansatz wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die NaOH-Plätzchen vollständig in Lösung gegangen sind;

anschließend wird über Nacht (14 h) unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden Methanol und Wasser abdestilliert, wobei ein "Aufschäumen" der Substanz beobachtet werden kann.

Das hellgelb gefärbte Reaktionsprodukt wird pulverisiert und zuletzt im Hochvakuum bei 100°C getrocknet.

Ausbeute: 4,44 Gramm (=5,14 mMol) $\hat{=}$ 98% d.Th., d.h. die Verseifung des Triesters zum Trinatriumsalz der Tricarbonsäure verläuft annähernd quantitativ.

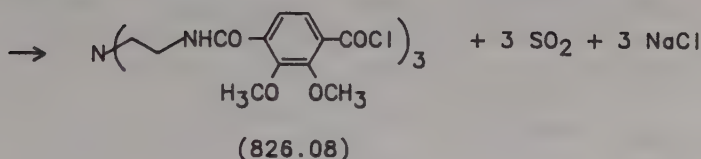
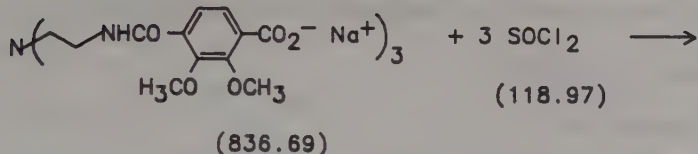
IR-Spektrum (KBr)

3380 (s), 2940 (m), 2825 (w), 1645 (m), 1580 (s), 1535 (m),
1445 (m), 1375 (s), 1290 (w), 1235 (m), 1165 (w), 1055 (w),
1035 (m), 1005 (m), 940 (w), 895 (w), 850 (w), 805 (m),
770 (m), 665 (w), 625 (w), 585 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (D_2O)

δ = 2,68-3,02 ppm (m, 6 Protonen, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}-$)
3,32-3,62 ppm (m, 6 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{NHCO}-$)
3,69 ppm (s, 9 Protonen, $\text{Ar}-\text{O}\underline{\text{CH}_3}$)
3,75 ppm (s, 9 Protonen, $\text{Ar}-\text{O}\underline{\text{CH}_3}$)
6,99; 7,05; 7,12; 7,21 ppm (AB-System, $J_{\text{AB}}=5,8$ Hz,
6 Protonen, $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$)

G. 12.5. N,N,N-Tris-(2',3'-dimethoxy-4'-chlorcarbonyl-
-N'-benzoylamidoethyl)-amin (3)



Ansatz: 4,20 Gramm (2) = 5,02 mmol

82,75 Gramm Thionylchlorid = 0,70 Mol $\hat{=}$ 50 ml
($d_4^{20}=1,655$)

Durchführung

In einem 100 ml-Schlenkkolben werden unter Stickstoff-Atmosphäre 50 ml frisch destilliertes Thionylchlorid vorgelegt.

Mittels flüssigem Stickstoff wird dann soweit abgekühlt, bis das Thionylchlorid festzuwerden beginnt; daraufhin wird das Trinatriumsalz dazugegeben.

Die Reaktionsmischung wird solange gerührt, bis diese Raumtemperatur erreicht hat; anschließend wird nochmals eine Stunde bei 20°C gerührt.

Nach beendeter Umsetzung (das Trinatriumsalz schwimmt nicht mehr auf der Oberfläche des Thionylchlorids) wird das gelartig ausgefallene Natriumchlorid über einen feinporigen Glasfildertiegel abgesaugt und das Thionylchlorid vom gelben Filtrat bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.

Der Rückstand wird zuletzt im Hochvakuum getrocknet, wobei

unter "Aufschäumen" eine gelb gefärbte pulvrige Substanz entsteht, die einen hygroskopischen Charakter zeigt.

Diese Umsetzung verläuft annähernd quantitativ; es werden 4,06 Gramm (=4,92 mmol) an Trichlorid isoliert ($\approx 98\%$ d.Th.).

Schmelzpunkt: 127-129°C

IR-Spektrum (KBr)

3360 (s), 2990 (w), 2940 (s), 2850 (w), 1775 (s), 1655 (s),
1525 (s), 1455 (s), 1400 (s), 1300 (w), 1265 (w), 1240 (s),
1175 (w), 1135 (w), 1075 (w), 1045 (w), 1005 (s), 950 (s),
805 (w), 780 (m), 740 (w), 690 (m), 615 (m), 465 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)

δ = 3,41-3,76 ppm (m, 6 Protonen, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}-$)

3,76-4,13 ppm (m, überdeckt durch Singulets der $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ -
Gruppen, 6 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{NHCO}-$)

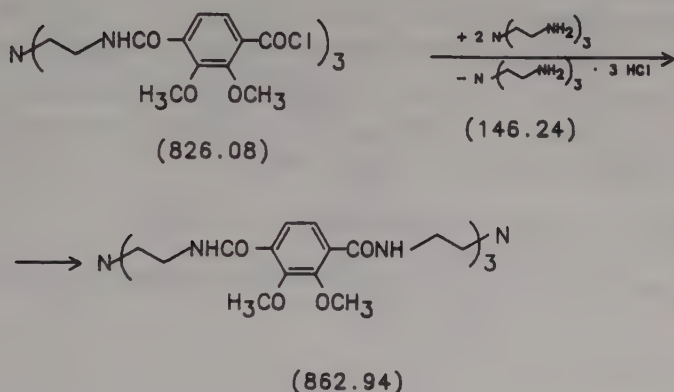
3,89 ppm (s, 9 Protonen, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$)

3,95 ppm (s, 9 Protonen, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$)

7,61; 7,64; 7,66; 7,67 ppm (AB-System, 6 Protonen, $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$)

8,57 ppm (s, breit, 3 Protonen, $-\underline{\text{NH}}-$)

G. 12.6. 7,8,20,21,32,33-Hexamethoxy-1,4,11,14,17,24,29,36-
-octaazapentacyclo[12.12.12.2^{6,9}.2^{19,22}.2^{31,34}]
tetratetraconta-non-6,8,19,21,31,33,39,41,43-en-
-hex-5,10,18,23,30,35-on (4)



Ansatz: 3,94 Gramm (3) = 4,77 mMol; gelöst in 100 ml abs. Benzol und 45 ml abs. N,N-Dimethylformamid
 1,39 Gramm Tris-(2-aminoethyl)-amin = 9,51 mMol; gelöst in 100 ml abs. Benzol und 45 ml abs. Methanol

Durchführung

Die zitronengelbe Lösung des Tris-(2-aminoethyl)-amins und die gelb bis dunkelgelb gefärbte Lösung des Trichlorids werden synchron und unter kräftigem Rühren innerhalb von 15 Stunden in 1 Liter siedendes abs. Benzol getropft (Verdünnungsprinzip); dabei wird unter Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet.

Während des Zutropfens bildet sich ein annähernd farbloser, flockiger Niederschlag aus; es handelt sich dabei um das Hydrochlorid des Tris-(2-aminoethyl)-amins.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag, der sich als hygroskopisch erweist, abgesaugt.

Die Lösungsmittel des klaren hellgelben Filtrats werden mit-

tels einer Lösungsmittelbrücke im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, wobei ein starkes Schäumen der Lösung zu beobachten ist.

Als Rückstand verbleibt ein gelb bis dunkelgelb gefärbtes, sehr viskoses Rohprodukt.

Zur Abtrennung von polymeren Reaktionsprodukten wird der Bicyclus in der Hitze mittels 150 ml Ethanol extrahiert.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und dem Trocknen im Hochvakuum bei 60°C kann eine hellbeige Substanz von pulvriger Konsistenz isoliert werden.

Ausbeute: 0,89 Gramm (=1,03 mmol) $\hat{=}$ 22% d.Th.

Schmelzpunkt: die Substanz beginnt sich ab 233°C zu zersetzen;

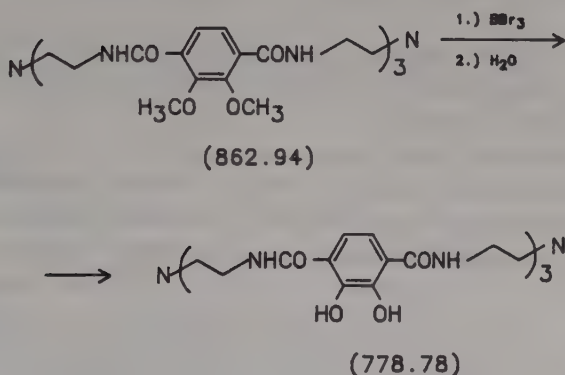
IR-Spektrum (KBr)

3370 (s), 2940 (s), 1710 (s), 1645 (s), 1525 (s), 1455 (s), 1400 (s), 1235 (s), 1190 (w), 1160 (w), 1135 (w), 1010 (s), 930 (w), 885 (w), 845 (w), 800 (m), 760 (m), 720 (m), 660 (w), 600 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO)

δ = 2,67-3,01 ppm (m, 12 Protonen, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}-$)
3,30-3,67 ppm (m, 12 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{NHCO}-$)
3,79 ppm (s, 18 Protonen, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$)
7,40 ppm (s, 6 Protonen, $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$)
8,40 ppm (s, breit, 6 Protonen, $-\text{NH}-$)

G. 12.7. 7,8,20,21,32,33-Hexahydroxy-1,4,11,14,17,24,29,36-
-octaazapentacyclo[12.12.12.2^{6,9}.2^{19,22}.2^{31,34}]
tetratetraconta-non-6,8,19,21,31,33,39,41,43-en-
-hex-5,10,18,23,30,35-on (5)



Ansatz: 0,79 Gramm (4) = 0,92 mMol
 31,4 ml 1-molare Lösung von Bortribromid in abs.
 Methylenchlorid = 31,4 mMol

Durchführung (62), (63)

Zu der gelb gefärbten Lösung des Bicyclus (4) in 75 ml abs. Methylenchlorid werden unter Stickstoff-Atmosphäre 31,4 ml einer 1-molaren Lösung von Bortribromid in abs. Methylenchlorid innerhalb 1 1/2 Stunden unter kräftigem Rühren getropft. Dabei bildet sich sofort nach der Zugabe der ersten Tropfen der Bortribromid-Lösung ein gelb bis orange gefärbter Niederschlag aus.

Der Reaktionsansatz wird dann 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend werden unter Eiskühlung zu der orange gefärbten Suspension 75 ml dest. Wasser gegeben, wobei diese sich deutlich aufhellt.

Zur Vervollständigung der Hydrolyse wird diese Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der gelbe Niederschlag wird dann mittels eines feinporigen Glasfiltertiegels abgesaugt, einige Male mit dest. Wasser und zuletzt mit Methylenchlorid gewaschen.

Zur Aufreinigung der isolierten Substanz wird diese in wenig dest. Wasser vorgelegt und bis zu einem pH-Wert von ungefähr 11 mit einigen Tropfen 2-normaler Natronlauge versetzt.

Die annähernd klare Lösung wird filtriert und zum gelben Filtrat 2-normale Salzsäure gegeben, bis ein feiner flockiger Niederschlag ausfällt.

Dieser Niederschlag wird abgesaugt, fünfmal mit dest. Wasser gewaschen und aus einem 1,2-Dichlorbenzol/N,N-Dimethylformamid-Gemisch umkristallisiert. Die somit isolierte, leicht gelb gefärbte Substanz wird bei 100°C im Hochvakuum getrocknet.

Eine Lösung des erhaltenen Reaktionsproduktes in N,N-Dimethylformamid ergibt mit einer 1-2%igen wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung eine tiefe Blaufärbung.

Ausbeute: 0,63 Gramm (=0,44 mMol) $\hat{=}$ 48% d.Th.

Schmelzpunkt: beginnende Zersetzung ab 264°C

IR-Spektrum (KBr)

3380 (s), 3060 (m), 2940 (m), 1685 (s), 1640 (s), 1570 (m), 1455 (s), 1325 (s), 1225 (s), 1175 (m), 1060 (m), 1020 (m), 920 (w), 795 (w), 750 (m), 650 (w), 475 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO)

δ = 3,27-3,77 ppm (m, 12 Protonen, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}-$)
3,77-3,96 ppm (m, 12 Protonen, $-\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{NHCO}-$)
7,25 ppm (s, 6 Protonen, $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$)
7,35 ppm (s, breit, 6 Protonen, $\text{Ar}-\underline{\text{OH}}$)
8,80 ppm (s, breit, 6 Protonen, $-\text{NH}-$)

Elementaranalyse

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{12} \times 4,5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1440,29)

Ber.: C: 52,54% H: 4,20% N: 7,78%

Gef.: C: 50,71% H: 4,63% N: 7,28%

G. 13. Umsetzung des bicyclischen o-Diphenolliganden mit
Tetraethoxysilan und Triethylamin

Ansatz: 0,38 Gramm (5) = $2,64 \cdot 10^{-4}$ Mol
5,50 $\cdot 10^{-2}$ Gramm Tetraethoxysilan = $2,64 \cdot 10^{-4}$ Mol
 $\hat{=}$ 0,059 ml ($d_4^{20}=0,934$)
0,16 Gramm Triethylamin = $1,60 \cdot 10^{-3}$ Mol
 $\hat{=}$ 0,22 ml ($d_4^{25}=0,7255$)

Durchführung

In einem 100 ml-Zweihalsschlenkkolben mit Rückflußkühler wird der Bicyclus (5) unter Stickstoff-Atmosphäre in 40 ml abs. Ethanol suspendiert und mit Triethylamin versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wird unter kräftigem Rühren mittels einer Hamilton-Spritze das Tetraethoxysilan bei Raumtemperatur getropft, wobei nach ca. 15 Minuten eine klare, gelb gefärbte Reaktionslösung entsteht; auch nach 12-stündigem Rückflußkochen bleibt diese klar und es ist keine farbliche Veränderung festzustellen.

Das Lösungsmittel wird daher abdestilliert und der gelbe Rückstand im Hochvakuum bei 75°C getrocknet.

Somit kann ein hellgelb gefärbter Feststoff isoliert werden, der an der Luft nicht stabil ist.

Ausbeute: 0,26 Gramm ($=2,03 \cdot 10^{-4}$ Mol) $\hat{=}$ 76,5% d.Th.

Schmelzpunkt: 113°C

Lösungsverhalten

der isolierte Siliciumkomplex ist bei Raumtemperatur neben Ethanol auch in Methanol löslich;

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon)

3300 (m), 2970 (m), 2930 (m), 2880 (w), 2810 (w), 2630 (w),
2450 (w), 1705 (m), 1635 (s), 1585 (s), 1540 (s), 1430 (s),
1370 (s), 1220 (m), 1160 (m), 1100 (m), 1070 (m), 960 (m),
830 (m), 810 (m), 790 (w), 750 (m), 720 (w), 650 (w),
550 (m), 465 (m), 410 (w), 380 (w) cm^{-1}

Elementaranalyse

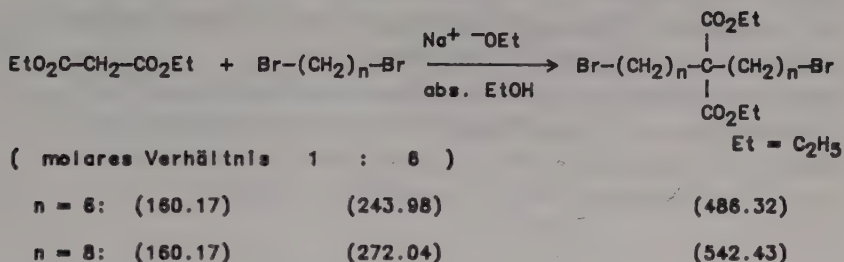
$\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Si} \times 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1281,63)

Ber.: C: 56,22% H: 8,18% N: 10,93%

Gef.: C: 56,41% H: 7,95% N: 8,04%

G. 14. Versuch zur Herstellung cyclischer Tris-1,3-Diketone

G. 14.1. Bis-(ω-bromhexyl)-malonsäurediethylester bzw.
Bis-(ω-bromooctyl)-malonsäurediethylester



Ansatz: n=6: 32,91 Gramm "pract." 1,6-Dibromhexan der
Fa.Fluka = 134,9 mMol $\hat{=}$ 20,6 ml ($d_4^{20}=1,60$)

n=8: 36,70 Gramm "purum" 1,8-Dibromoctan der
Fa.Fluka = 134,9 mMol $\hat{=}$ 25,0 ml ($d_4^{20}=1,468$)

 3,71 Gramm Malonsäurediethylester = 23,13 mMol
 $\hat{=}$ 3,5 ml ($d_4^{20}=1,0550$)

 1,06 Gramm metallisches Natrium = 46,26 mTom

Durchführung (64)

Zu der Natriumethanolat-Lösung (metallisches Natrium gelöst in 150 ml abs. Ethanol) wird unter Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur und unter kräftigem Rühren innerhalb von ca. 10 Minuten der Malonsäurediethylester getropft. Die erhaltene Lösung von $\text{Na}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in abs. Ethanol wird dann bei Raumtemperatur und unter kräftigem Rühren über einen Tropftrichter einer Lösung des 1,6-Dibromhexans bzw. 1,8-Dibromoctans in ca. 100 ml abs. Ethanol zugegeben (35-40 Minuten).

Anschließend wird neun Stunden unter Rückfluß gekocht, wo-

bei sich die Reaktionslösung gelb färbt und Natriumbromid ausfällt.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels von der hellgelb gefärbten Reaktionsmischung mittels einer Lösungsmittelbrücke wird soviel dest. Wasser zugegeben, bis das ausgefallene Natriumbromid in Lösung geht.

Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 150 ml Ether extrahiert.

Nach dem Trocknen der erhaltenen organischen Phase über Natriumsulfat wird der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert und der dunkelgelb bis braun gefärbte Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert:

n=6:

Siedepunkt	Druck	Fraktion	Menge
63°C	<0,1 Pa	Vorlauf, farblos (1,6-Dibromhexan)	20,07 Gramm
165°C	<0,1 Pa	Hauptlauf, farblos	6,66 Gramm

n=8:

Siedepunkt	Druck	Fraktion	Menge
69-70°C	<0,1 Pa	Vorlauf, farblos (1,8-Dibromoctan)	25,15 Gramm
170°C	<0,1 Pa	Hauptlauf, farblos	5,82 Gramm

Ausbeute: n=6: 6,66 Gramm (=13,69 mmol) $\hat{=}$ 59,1% d.Th.

n=8: 5,82 Gramm (=10,73 mmol) $\hat{=}$ 46,3% d.Th.

IR-Spektrum (Film)

n=6: 2970 (m), 2950 (m), 2930 (s), 2860 (m), 1725 (s),
1460 (m), 1440 (m), 1385 (w), 1360 (m), 1290 (m),
1245 (s), 1200 (m), 1170 (m), 1145 (m), 1090 (m),
1025 (m), 860 (w), 720 (w), 640 (w), 560 (w) cm^{-1}

n=8: 2980 (m), 2930 (s), 2860 (s), 1740 (s), 1460 (m),
1440 (m), 1385 (w), 1365 (m), 1330 (m), 1295 (m),
1230 (s), 1170 (s), 1150 (s), 1090 (m), 1030 (m),
860 (w), 720 (w), 640 (w), 560 (w) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3)

n=6: $\delta = 0,91-1,47$ ppm (m, 22 Protonen, $\text{Br-CH}_2-(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-}$,
 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1,47-1,89 ppm (m, 4 Protonen, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)

3,17; 3,24; 3,32 ppm (t, $^3J=6,6$ Hz, 4 Protonen,
 $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$)
3,90; 3,98; 4,06; 4,14 ppm (q, $^3J=7,2$ Hz, 4 Protonen,
 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

n=8: $\delta = 1,09-1,50$ ppm (m, 30 Protonen, $\text{Br-CH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{-CH}_2\text{-}$,
 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1,62-2,01 ppm (m, 4 Protonen, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)

3,26; 3,34; 3,41 ppm (t, $^3J=6,7$ Hz, 4 Protonen,
 $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$)
4,01; 4,09; 4,17; 4,25 ppm (q, $^3J=7,1$ Hz, 4 Protonen,
 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

Elementaranalyse

n=6: $C_{19}H_{34}Br_2O_4$ (486,32)

Ber.: C: 46,93% H: 7,05%

Gef.: C: 47,08% H: 6,58%

n=8: $C_{23}H_{42}Br_2O_4$ (542,43)

Ber.: C: 50,93% H: 7,81%

Gef.: C: 52,36% H: 7,99%

Nach dem Abdestillieren des Ethanol's über eine Lösungsmit-
telbrücke werden ca. 100 ml dest. Wasser zugegeben, wobei
das ausgefallene Natriumbromid in Lösung geht.

Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase
zweimal mit 150 ml Ether extrahiert.

Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über
Natriumsulfat wird der Ether am Rotationsverdampfer ab-
destilliert und der dunkelbraune Rückstand im Hochvakuum
fraktioniert destilliert:

n=6:

Siedepunkt	Druck	Fraktion	Menge
35-37°C	<0,1 Pa	Vorlauf, farblos (Malonsäuredi- ethylester)	36,54 Gramm
130-131°C	<0,1 Pa	Hauptlauf, farblos	20,61 Gramm

n=8:

Siedepunkt	Druck	Fraktion	Menge
41°C	<0,1 Pa	Vorlauf, farblos (Malonsäuredi- ethylester)	35,24 Gramm
174-176°C	<0,1 Pa	Hauptlauf, farblos	21,27 Gramm

Ausbeute: n=6: 20,61 Gramm (=51,21 mMol) $\hat{=}$ 51,2% d.Th.
 n=8: 21,27 Gramm (=49,40 mMol) $\hat{=}$ 49,4% d.Th.

IR-Spektrum (Film)

n=6: 2980 (m), 2930 (s), 2860 (m), 1730 (s), 1465 (m),
1445 (m), 1385 (w), 1365 (s), 1330 (m), 1295 (s),
1230 (s), 1175 (s), 1150 (s), 1110 (w), 1090 (w),
1030 (s), 860 (w), 780 (w), 720 (w), 590 (w) cm^{-1}

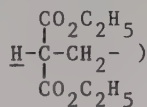
n=8: 2980 (m), 2920 (s), 2860 (m), 1730 (s), 1460 (m),
1440 (m), 1385 (w), 1365 (m), 1335 (w), 1295 (m),
1230 (s), 1170 (s), 1150 (s), 1030 (m), 855 (w),
780 (w), 720 (w) cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)

n=6: $\delta = 0,84-1,25$ ppm (m, 20 Protonen, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$,
 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1,44-1,84 ppm (m, 4 Protonen, $\text{H}-\overset{\overset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{|}}{\underset{\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{|}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)

3,04; 3,12; 3,20 ppm (t, $^3J=7,3$ Hz, 2 Protonen,

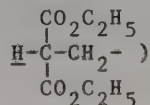


3,88; 3,96; 4,04; 4,12 ppm (q, $^3J=7,1$ Hz, 8 Pro-
tonen, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

n=8: $\delta = 0,74-1,18$ ppm (m, 24 Protonen, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-$,
 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1,32-1,71 ppm (m, 4 Protonen, $\text{H}-\overset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)

2,92; 3,02; 3,09 ppm (t, $^3J=7,5$ Hz, 2 Protonen,



3,78; 3,86; 3,94; 4,02 ppm (q, $^3J=7,1$ Hz, 8 Pro-
tonen, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

Elementaranalyse

n=6: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (402,48)

Ber.: C: 59,68% H: 8,52%

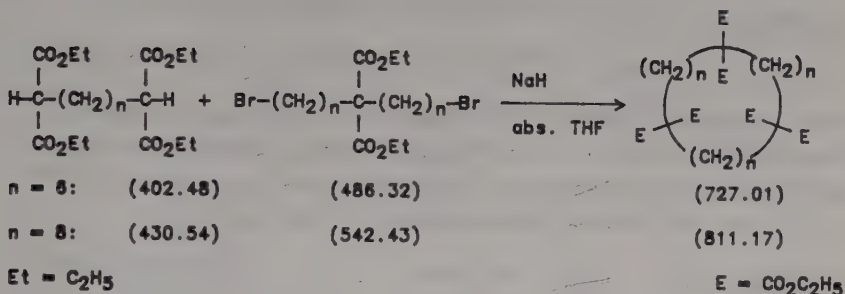
Gef.: C: 60,41% H: 8,05%

n=8: $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_8$ (430,54)

Ber.: C: 61,38% H: 8,90%

Gef.: C: 61,63% H: 9,01%

G. 14.3. 1,1,8,8,15,15-Hexacarbethoxy-cyclonacosan bzw.
1,1,10,10,19,19-Hexacarbethoxy-cycloheptacosan



Ansatz: n=6: 8,19 Gramm Bis-(ω-bromhexyl)-malonsäure-
diethylester = 16,84 mMol
6,78 Gramm α,ω-Bis-diethylmalonylhexan
= 16,84 mMol
1,82 Gramm Natriumhydrid = 75,78 mMol

n=8: 4,90 Gramm Bis-(ω-bromooctyl)-malonsäure-
diethylester = 9,03 mMol
3,89 Gramm α,ω-Bis-diethylmalonyloctan
= 9,03 mMol
0,98 Gramm Natriumhydrid = 40,64 mMol

Durchführung (64)

Eine Lösung der Edukte in ca. 3 Liter trockenem Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre mit einem Überschuß an Natriumhydrid versetzt. Dieser Reaktionsansatz wird daraufhin 14 Stunden zum Rückflußkochen erhitzt, wobei eine Wasserstoffentwicklung festzustellen ist und die Lösung zunehmend gelber wird. Nach beendeter Umsetzung wird das Tetrahydrofuran abdestilliert und der dunkelgelb gefärbte Rückstand von öligler Konsistenz mit einer 1-normalen HCl-Lösung neutralisiert. Anschließend wird dreimal mit 150 ml Ether extrahiert und die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Ethers am Rotationsverdampfer wird der ölige Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert, was zu einem weißen Feststoff führt.

Ausbeute: n=6: 5,61 Gramm (=7,72 mMol) $\hat{=}$ 45,8% d.Th.

n=8: 3,39 Gramm (=4,18 mmol) $\hat{=}$ 46,2% d.Th.

Eine in der Literatur (64) angegebene Aufreinigung des Hexakis-Esters durch eine Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselsäuregel; Eluens: Chloroform/n-Hexan = 2 : 1) ist mit einer Ausbeute von nur 32% verbunden.

Schmelzpunkt: n=6: 122-123°C

n=8: 127-128°C

IR-Spektrum (KBr)

n=6: 2970 (m), 2950 (m), 2850 (m), 1730 (s), 1470 (m),
1385 (w), 1360 (w), 1290 (m), 1275 (w), 1260 (m),
1225 (s), 1190 (w), 1160 (s), 1120 (m), 1090 (w),
1040 (m), 1015 (w), 860 (w), 720 (w), 690 (w),
595 (w) cm^{-1}

n=8: 2980 (w), 2960 (w), 2920 (m), 2860 (m), 1725 (s),
1465 (m), 1440 (w), 1385 (w), 1360 (w), 1295 (w),
1280 (w), 1270 (m), 1255 (m), 1240 (m), 1220 (m),
1205 (m), 1180 (m), 1160 (m), 1135 (m), 1090 (w),
1035 (w), 1020 (w), 855 (w) cm^{-1}

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)

n=6: $\delta = 0,91-1,37$ ppm (m, 42 Protonen, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$,
 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1,65-2,00 ppm (m, 12 Protonen, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)

4,02; 4,10; 4,18; 4,26 ppm (q, $^3J=7,2$ Hz, 12 Protonen, $-CO_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

n=8: $\delta = 0,89-1,60$ ppm (m, 54 Protonen, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-$,
 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1,67-2,03 ppm (m, 12 Protonen, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)

4,02; 4,10; 4,18; 4,26 ppm (q, $^3J=7,1$ Hz, 12 Protonen, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

Elementaranalyse

n=6: $\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{O}_{12}$ (727,01)

Ber.: C: 64,44% H: 9,15%

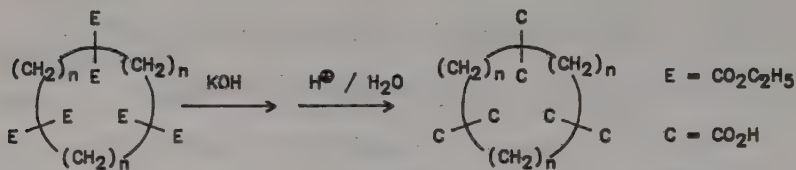
Gef.: C: 65,02% H: 9,32%

n=8: $\text{C}_{45}\text{H}_{78}\text{O}_{12}$ (811,17)

Ber.: C: 66,63% H: 9,69%

Gef.: C: 66,58% H: 9,80%

G. 14.4. 1,1,8,8,15,15-Hexacarboxy-cyclounacosan bzw.
1,1,10,10,19,19-Hexacarboxy-cycloheptacosan



n = 8: (727.01) (558.89)

n = 8: (811.17) (642.85)

Ansatz: n=6: 1,17 Gramm 1,1,8,8,15,15-Hexacarbethoxy-
cyclohexacosan = 1,61 mmol

n=8: 1,31 Gramm 1,1,10,10,19,19-Hexacarbethoxy-
cycloheptacosan = 1,61 mmol

5,15 Gramm KOH-Plätzchen = 91,83 mmol
(gelöst in 50 ml Methanol)

Durchführung (64)

Der Hexakis-Ester wird mit der methanolischen KOH-Lösung versetzt und 22 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der leicht gelb gefärbte Rückstand in 15 ml dest. Wasser aufgenommen und fünfmal mit 70 ml Ether gewaschen.

Die wäßrige Phase wird mit einer 1-normalen HCl-Lösung angesäuert, wobei sich ein feinkristalliner weißer Niederschlag ausbildet.

Dieser Niederschlag wird abgesaugt, mit 200 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: n=6: 0,73 Gramm (=1,31 mmol) $\hat{=}$ 81,2% d.Th.

n=8: 0,77 Gramm (=1,03 mmol) $\hat{=}$ 74,2% d.Th.

Schmelzpunkt: n=6: 169-170°C

n=8: 195-196°C

IR-Spektrum (KBr)

n=6: 3700-2300 (s), 2920 (s), 2850 (s), 1700 (s), 1455 (m),
 1395 (m), 1245 (m), 1170 (m), 910 (w), 755 (w),
 655 (w), 590 (w), 530 (w) cm⁻¹

n=8: 3700-2300 (s), 2930 (s), 2860 (s), 1710 (s), 1460 (m),
 1400 (w), 1365 (w), 1210 (m), 1160 (m), 1125 (w),
 1090 (w), 1020 (w), 915 (w), 720 (w), 685 (w), 600 (w),
 525 (w) cm⁻¹

¹H-NMR-Spektrum (d₆-DMSO)

n=6: δ = 0,75-1,01 ppm (m, 24 Protonen, -CH₂-(CH₂)₄-CH₂-)

 1,01-1,90 ppm (m, 12 Protonen, -CH₂- $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ -CH₂-)

n=8: δ = 0,87-1,44 ppm (m, 36 Protonen, -CH₂-(CH₂)₆-CH₂-)

 1,55-1,99 ppm (m, 12 Protonen, -CH₂- $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ -CH₂-)

Elementaranalyse

<u>n=6:</u>	C ₂₇ H ₄₂ O ₁₂ (558,69)	Ber.: C: 58,05%	H: 7,58%
		Gef.: C: 58,32%	H: 7,72%

<u>n=8:</u>	C ₃₃ H ₅₄ O ₁₂ (642,85)	Ber.: C: 61,66%	H: 8,47%
		Gef.: C: 62,52%	H: 8,82%

Eine Decarboxylierung dieser Hexacarbonsäuren zu Tricarbon-säuren konnte weder thermisch bei 200°C noch durch eine Um-setzung mit einer wäßrigen HBr-Lösung (es wurde 48 Stunden unter Rückfluß gekocht) erreicht werden.

H. Verwendete Chemikalien und Geräte

Kommerziell erworbene Chemikalien der Qualität "zur Synthese", "purum" oder "p.a." wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Die Reinigungs- und Trocknungsmethoden für einige verwendete Lösungsmittel und Reagenzien werden im folgenden kurz angegeben:

Ethanol:

In 99%igem Ethanol wird nach (65) Natrium aufgelöst, Phthalsäurediethylester zugegeben und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Eine anschließende fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonne liefert abs. Ethylalkohol (Sdp.: 78°C/Normaldruck).

Diethylether:

Käuflicher Diethylether wird 48 Stunden über KOH-Plättchen gerührt, der Ether abdekantiert und Natriumdraht eingepreßt. Der absolute Ether wird von Natrium über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert (Sdp.: 34,5°C/Normaldruck).

Aceton:

Käufliches Aceton wird nach (65) mit Phosphorpentoxid versetzt und nach einer Trockenzeit von maximal 6 Stunden über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert (Sdp.: 56°C/Normaldruck).

Methylenchlorid:

Die Vortrocknung von kommerziell erhältlichem Methylenchlorid erfolgt durch 24-stündiges Stehen über Calciumchlorid; anschließend wird nach (65) mit Phosphorpentoxid zum Sieden erhitzt und dann fraktioniert destilliert.

Dieses Verfahren liefert Methylenchlorid mit einem Wassergehalt < 1 ppm (Sdp.: 40°C/Normaldruck).

Tetrahydrofuran:

Nach der Entfernung der Peroxide mittels Kupfer(I)-chlorid wird käufliches Tetrahydrofuran solange mit festem KOH geschüttelt, bis keine wäßrige Phase mehr entsteht. Hierauf wird nach (65) mit festem KOH 1-2 Stunden zum Sieden erhitzt, abdestilliert und erneut mit Natriumdraht mehrere Stunden zum Sieden erhitzt.

Die Bildung des tiefblauen Benzophenon-Natriums bei der Zugabe von Natriumdraht und Benzophenon in das destillierte Tetrahydrofuran unter Erhitzen indiziert sehr trockenes Tetrahydrofuran (Sdp.: 66°C/Normaldruck).

Chloroform:

Käufliches Chloroform läßt man nach (65) 24 Stunden über Calciumchlorid stehen, erhitzt mit Phosphorpentoxid zum Sieden und destilliert über eine Vigreux-Kolonne ab (Sdp.: 61°C/Normaldruck).

n-Hexan:

Handelsübliches n-Hexan wird nach 24-stündigem Vortrocknen über Natriumsulfat und nach dem Abdekantieren vom Trocknungsmittel 24 Stunden mit Calciumhydrid zum Sieden erhitzt und über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert (Sdp.: 69°C/Normaldruck).

Dimethylsulfat:

Käufliches Dimethylsulfat wird zur Reinigung über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert (Sdp.: 78°C/ $2 \cdot 10^3$ Pa).

Acrylnitril:

Nach 48-stündigem Trocknen über Calciumchlorid wird käufliches Acrylnitril zur Reinigung fraktioniert über eine Vigreux-Kolonne destilliert (Sdp.: 75,5°C/Normaldruck).

o-Xylol:

Zur Trocknung wird kommerziell von der Fa.Fluka erhältliches o-Xylol mit einem Reinheitsgrad größer 98% nach (65) mit fein geschnittenem Natrium versetzt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Eine anschließende fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonne liefert abs. o-Xylol (Sdp.: 144°C/Normaldruck).

Die Schmelzpunkte wurden mit einem elektrisch beheizbaren Gerät von F.Bühler, Tübingen, gemessen; sie sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden an einem IR-Spektrometer der Fa.Perkin-Elmer gemessen (Perkin-Elmer 325 Infrarot-Gitterspektrophotometer).

In der Auswertung der IR-Spektren bedeuten die neben den Wellenzahlen in Klammern angegebenen Buchstaben, daß es sich um eine starke (s=strong), mittlere (m=medium) bzw. schwache (w=weak) Absorptionsbande handelt.

^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden am Gerät FX 90 Q der Fa.JOEL mit einer Magnetfeldstärke von 2,104517 Tesla gemessen.

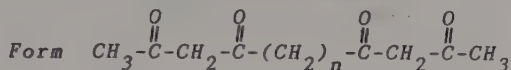
Sofern nicht anders angegeben, wurde das Lösungsmittel als Standard gewählt.

In der Auswertung der ^1H -NMR-Spektren bedeutet "s" ein Singulett, "t" ein Triplett, "q" ein Quartett und "m" ein Multiplett.

Die Massenspektren wurden an einem Varian Atlas CH 7-Spektrometer aufgenommen.

I. Anhang

Tabelle 1: Zusammenstellung der IR-Spektren (KBr) wasserunlöslicher Bis-1,3-Diketone der allgemeinen



n=8 : 3430 (m), 2930 (s), 2910 (s), 2870 (m), 2850 (s),
1640 (s), 1600 (s), 1465 (m), 1445 (w), 1410 (m),
1375 (w), 1365 (w), 1345 (m), 1280 (m), 1220 (s),
1190 (m), 1130 (s), 1105 (w), 1040 (w), 1010 (w),
920 (m), 900 (m), 850 (w), 780 (s), 720 (w), 610 (w),
520 (w), 610 (w), 520 (w), 490 (m), 375 (w) cm⁻¹

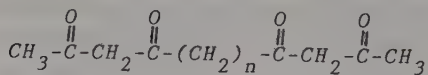
n=9 : 3410 (m), 2930 (s), 2910 (s), 2850 (s), 1640 (s),
1595 (s), 1465 (m), 1445 (w), 1410 (m), 1375 (w),
1350 (w), 1330 (w), 1300 (w), 1275 (w), 1240 (m),
1215 (m), 1200 (m), 1130 (m), 1085 (w), 1030 (w),
1005 (w), 980 (w), 920 (m), 900 (m), 830 (w), 815 (m),
775 (s), 715 (m), 610 (w), 515 (w), 480 (m), 420 (w),
380 (w) cm⁻¹

n=10: 3500 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1645 (s), 1560 (m),
1465 (m), 1410 (m), 1355 (m), 1260 (w), 1215 (m),
1185 (w), 1130 (m), 1040 (w), 1030 (w), 990 (w),
920 (w), 900 (w), 830 (m), 795 (m), 775 (m), 720 (w),
700 (m), 655 (w), 520 (w), 480 (w), 450 (w) cm⁻¹

n=11: 3380 (m), 2930 (s), 2910 (s), 2840 (s), 1615 (s),
1550 (m), 1455 (m), 1440 (m), 1390 (m), 1310 (s),
1220 (m), 1195 (m), 1127 (s), 1090 (w), 1038 (w),
1025 (w), 995 (m), 920 (w), 895 (w), 825 (m), 782 (m),
760 (m), 695 (m), 650 (m), 520 (w), 490 (w), 445 (w),
420 (w) cm⁻¹

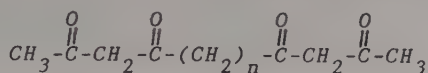
n=12: 3410 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1635 (s), 1555 (s),
1463 (m), 1438 (w), 1408 (m), 1370 (w), 1358 (w),
1340 (w), 1293 (w), 1245 (m), 1208 (m), 1180 (w),
1130 (m), 1060 (w), 1000 (w), 970 (w), 920 (m),
900 (m), 830 (m), 780 (s), 715 (m), 690 (w), 610 (w),
530 (w), 520 (w), 499 (w), 435 (w) cm⁻¹

Tabelle 2: Zusammenstellung der ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , in ppm gegenüber Lösungsmittel) wasserunlöslicher Bis-1,3-Diketone der allgemeinen Form



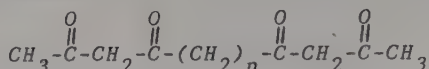
^1H -Gruppe	n = 8	n = 9	n = 10	n = 11	n = 12
$-(\text{CH}_2)_{n-4}-$	1,31(s)	1,25(s)	1,25(s)	1,24(s)	1,26(s)
$\beta\text{-CH}_2$	1,46-1,83(m)	1,39-1,78(m)	1,40-1,73(m)	1,41-1,74(m)	1,43-1,77(m)
$-\text{CH}_3$	2,05 (s)	2,03(s)	2,02(s)	2,03(s)	2,05(s)
$\alpha\text{-CH}_2$	2,18;2,23;2,27(t)	2,16;2,21;2,25(t)	2,15;2,21;2,31(t)	2,16;2,22;2,25(t)	2,18;2,23;2,26(t)
$\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-$	3,57(s)	3,54(s)	3,53(s)	3,55(s)	3,56(s)
$-\text{CH=}$	5,48(s)	5,46(s)	5,46(s)	5,47(s)	5,48(s)

Tabelle 3: Übersicht der Umsetzungen von Kobalt(II)-acetylacetonat mit Bis-1,3-Diketonen der allgemeinen Form



Ligand n	"AV"	Kochzeit	abdest. Menge	Lösungsversuche (i.d.Hitze)		C/H-Analyse	
				Benzol	Chloroform	Ber.:	Gef.:
8	2	1/4h	27 ml	angelöst	angelöst	C: 56,64% H: 7,13%	52,99% 6,97%
	2	3/4h	20 ml	angelöst	angelöst		52,23% 7,50%
	2	4h	75 ml	schwer lösl.	schwer lösl.		55,06% 7,19%
10	2	3/4h	18 ml	löslich	löslich	C: 58,86% H: 7,68%	59,11% 7,40%
	1	nur erwärmt	--	löslich	löslich		58,52% 7,70%
11	1	1-2 min.	--	schwer lösl.	schwer lösl.	C: 59,84% H: 7,93%	58,11% 8,07%
	2	3/4h	18 ml	schwer lösl.	schwer lösl.		56,31% 7,21%
12	2	3/4h	20 ml	schwer lösl.	schwer lösl.	C: 60,76% H: 8,16%	57,50% 8,03%
	2	1 1/2h	20 ml	schwer lösl.	schwer lösl.		58,05% 8,01%

Tabelle 4: Übersicht der Umsetzungen von Kupfer(II)-acetylacetonat mit Bis-1,3-Diketonen der allgemeinen Form



Ligand n	"Av"	Kochzeit	abdest.Menge	Lösungsversuche (i.d.Hitze)		C/H-Analyse	
				Benzol	Chloroform	Ber.:	Gef.:
8	1	1 min.	--	schwer lösl.	schwer lösl.	C: 55,88% H: 7,03%	54,75% 7,09%
10	1	1 min.	--	angelöst	gut löslich	C: 58,13% H: 7,59%	57,96% 7,72%
11	1	erwärmt	--	schwer lösl.	schwer lösl.	C: 59,10% H: 7,83%	56,82% 7,45%
12	1	5 min.	--	angelöst	gut löslich	C: 60,05% H: 8,06%	59,91% 8,23%

Tabelle 5: Zusammenstellung der IR-Spektren (Nujol/Hostaflon) von Übergangsmetallkomplexen mit 1,1,1-Tris-(2-oxa-5,7-diketo-n-octyl)-ethan als sechszähnigem Liganden

Mangan(III)-Komplex:

3070 (w), 2960 (m), 2920 (m), 1590 (s), 1515 (s), 1465 (m), 1405 (m), 1250 (s), 1195 (m), 1080 (w), 1045 (w), 1010 (s), 920 (s), 855 (w), 790 (m), 770 (s), 720 (w), 650 (m), 540 (s), 420 (s), 395 (m) cm^{-1}

Eisen(III)-Komplex:

2920 (m), 2870 (w), 1570 (s), 1520 (s), 1410 (m), 1310 (w), 1270 (m), 1180 (m), 1130 (w), 1045 (w), 1020 (m), 925 (m), 875 (w), 820 (w), 795 (w), 765 (m), 715 (w), 660 (m), 650 (w), 610 (w), 550 (m), 540 (w), 430 (s), 410 (m), 400 (w), 290 (s) cm^{-1}

Chrom(III)-Komplex:

2920 (w), 1570 (s), 1515 (s), 1415 (w), 1375 (m), 1360 (m), 1275 (s), 1010 (s), 920 (s), 790 (w), 770 (m), 720 (w), 680 (m), 610 (m), 590 (s), 455 (s), 415 (m), 355 (m) cm^{-1}

Tabelle 6: Zusammenstellung der ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , in ppm gegenüber Lösungsmittel) der Dichloro-
-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Titans im Vergleich zu den freien Liganden

^1H -Gruppe	n = 8		n = 9		n = 10		n = 11		n = 12	
	Ligand	Komplex	Ligand	Komplex	Ligand	Komplex	Ligand	Komplex	Ligand	Komplex
$-(\text{CH}_2)_n-$	1,31(s)	1,25(s)	1,25(s)	1,26(s)	1,25(s)	1,23(s)	1,24(s)	1,23(s)	1,26(s)	1,22(s)
$\beta\text{-CH}_2$	1,46- 1,83(m)	1,46- 1,80(m)	1,39- 1,78(m)	1,42- 1,82(m)	1,40- 1,73(m)	1,43- 1,77(m)	1,41- 1,74(m)	1,40- 1,80(m)	1,43- 1,77(m)	1,36- 1,82(m)
$-\text{CH}_3$	2,05(s)	2,14(s) 2,13(s)	2,03(s)	2,17(s) 2,20(s)	2,02(s)	2,15(s) 2,16(s)	2,03(s)	2,14(s) 2,15(s)	2,05(s)	2,15(s) 2,16(s)
$\alpha\text{-CH}_2$	2,18;2,23; 2,27(t)	2,28;2,36; 2,42(t)	2,16;2,21; 2,25(t)	2,30;2,36; 2,42(t)	2,15;2,21; 2,31(t)	2,26;2,34; 2,38(t)	2,16;2,22; 2,25(t)	2,26;2,34; 2,40(t)	2,18;2,23; 2,26(t)	2,25;2,34; 2,42(t)
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$	3,57(s)	-	3,54(s)	-	3,53(s)	-	3,55(s)	-	3,56(s)	-
$-\text{CH=}$	5,48(s)	5,93(s) 5,94(s)	5,46(s)	5,91(s) 5,96(s)	5,46(s)	5,91(s) 5,93(s)	5,47(s)	5,91(s) 5,93(s)	5,48(s)	5,91(s) 5,93(s)

Tabelle 7: Zusammenstellung der IR-Spektren (Nujol/Hosta-
flon) der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Kom-
plexe des Titans

n=8 :	3100 (w), 2920 (s), 2860 (m), 1555 (m), 1515 (s), 1430 (w), 1350 (m), 1275 (m), 1230 (m), 1165 (w), 1080 (w), 1020 (s), 960 (m), 765 (m), 650 (m), 580 (m), 535 (w), 465 (s), 380 (s), 320 (w), 280 (w) cm^{-1}
n=9 :	2095 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1550 (m), 1510 (s), 1410 (w), 1265 (m), 1165 (w), 1125 (w), 1090 (m), 1020 (s), 965 (m), 810 (w), 720 (m), 650 (m), 585 (w), 545 (w), 460 (s), 375 (s), 325 (w), 275 (w) cm^{-1}
n=10:	3100 (w), 2910 (s), 2840 (m), 1550 (m), 1500 (s), 1400 (w), 1360 (m), 1260 (m), 1160 (w), 1085 (w), 1015 (s), 955 (m), 775 (w), 715 (w), 645 (m), 580 (w), 535 (w), 465 (m), 370 (s), 320 (w), 270 (w) cm^{-1}
n=11:	3100 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1550 (m), 1505 (s), 1410 (w), 1255 (m), 1165 (w), 1120 (w), 1080 (m), 1015 (s), 960 (m), 795 (m), 720 (w), 645 (s), 580 (m), 535 (m), 465 (s), 375 (s), 320 (w), 275 (w) cm^{-1}
n=12:	3100 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1550 (m), 1505 (s), 1410 (w), 1255 (m), 1150 (w), 1090 (w), 1015 (m), 960 (w), 770 (m), 720 (m), 645 (m), 580 (w), 540 (w), 460 (m), 375 (s), 320 (w) cm^{-1}

Tabelle 8: Zusammenstellung der ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , in ppm gegenüber Lösungsmittel) der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums im Vergleich zu den freien Liganden

^1H -Gruppe	n = 10		n = 11	
	Ligand	Komplex	Ligand	Komplex
$-(\text{CH}_2)_n-4^-$	1,25(s)	1,25(s)	1,24(s)	1,23(s)
$\beta\text{-CH}_2$	1,40- 1,73(m)	1,45- 1,71(m)	1,41- 1,74(m)	1,37- 1,70(m)
$-\text{CH}_3$	2,02(s)	2,03(s)	2,03(s)	2,03(s)
$\alpha\text{-CH}_2$	2,15;2,21; 2,31(t)	2,11- 2,60(m)	2,16;2,22; 2,25(t)	2,17- 2,38(m)
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$	3,53(s)	-	3,55(s)	-
$-\text{CH=}$	5,46(s)	5,14(s)	5,47(s)	5,14(s)

Tabelle 9: Zusammenstellung der IR-Spektren (KBr) der Dichloro-(bis-1,3-diketonato)-Komplexe des Siliciums im Vergleich zu den freien Liganden

n=10: Ligand

3500 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1645 (s), 1560 (m),
1465 (m), 1445 (m), 1410 (m), 1355 (m), 1260 (w),
1215 (m), 1185 (w), 1130 (m), 1040 (w), 1030 (w),
990 (w), 920 (w), 900 (w), 830 (m), 795 (m), 775 (m),
720 (w), 700 (m), 655 (w), 520 (w), 480 (w), 450 (w) cm^{-1}

Siliciumkomplex

3100 (w), 3010 (w), 2950 (s), 2850 (s), 1710 (w),
1540 (s), 1395 (m), 1355 (m), 1255 (s), 1085 (s),
1010 (s), 970 (w), 855 (w), 790 (s), 695 (m), 615 (m),
525 (m), 455 (m), 380 (m) cm^{-1}

n=11: Ligand

3380 (m), 2930 (s), 2910 (s), 2840 (s), 1615 (s),
1550 (m), 1455 (m), 1440 (m), 1390 (m), 1310 (s),
1220 (m), 1195 (m), 1127 (s), 1090 (w), 1038 (w),
1025 (w), 995 (m), 920 (w), 895 (w), 825 (m), 782 (m),
760 (m), 695 (m), 650 (w), 520 (w), 490 (w), 445 (w),
420 (w) cm^{-1}

Siliciumkomplex

3100 (w), 3020 (w), 2920 (s), 2850 (s), 1710 (w),
1540 (s), 1395 (m), 1350 (m), 1255 (s), 1090 (s),
1020 (s), 965 (m), 855 (w), 790 (s), 700 (m), 620 (m),
530 (m), 455 (m), 380 (m) cm^{-1}

K. Literaturverzeichnis

- (1) K.G.Hampton, R.J.Light, Ch.R.Hauser, J.Org.Chem. 30, 1413 (1965)
- (2) F.P.Boer, J.J.Flynn, J.W.Turley, J.Amer.Chem.Soc. 90, 6973 (1968)
- (3) M.G.Voronkov, G.I.Zelchan, E.Lukevitz, "Silicium und Leben", Akademie-Verlag, Berlin, 1975, S.8-10
- (4) E.M.Carlisle, Science 178, 619 (1972)
- (5) A.Weiss, G.Hofmann, G.Reiff, Beiträge zur Silicoseforschung, Sonderband III, 1960, 21
- (6) J.G.Leslie, T.K.Kung-Ying, T.H.McGavack, Proc.Soc.Exp. Biol.Med. 110, 218 (1962)
- (7) B.Wolff, Dissertation, Inst.f.anorg.Chemie der Universität München, 1985
- (8) P.D.Braddock, T.A.Connors, M.Jones, A.R.Khakhar, D.H.Melzack, M.L.Tobe, Interactions 11, 145 (1975)
- (9) H.M.Pinedo, Cancer Chemotherapy, "Excerpta Medica", Amsterdam-Oxford, 1979, S.107-125
- (10) J.M.Hill, E.Loeb, A.MacLellan, N.O.Hill, A.Khan, J.J.King, Cancer Chemother.Rep. 59, 647 (1975)
- (11) H.J.Keller, B.Keppler, D.Schmähl, Arzneim.-Forsch./Drug Res. 32(II), 806 (1982)
- (12) J.Mattern, B.Keppler, M.Volm, Arzneim.-Forsch./Drug Res. 34, 1289 (1984)
- (13) N.Serpone, R.C.Fay, Inorg.Chem. 6, 1835 (1967)
- (14) J.P.Fackler, Jr., R.F.Gould, "Werner Centennial", American Chemical Society, Washington, D.C., 1967, 586
- (15) K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970, 246-257

- (16) M.Calvin, K.W.Wilson, J.Amer.Chem.Soc. 67, 2003 (1945)
- (17) J.P.Collman, R.A.Moss, S.D.Goldby, W.S.Trhanovsky, Chem. and Ind., 1213 (1960)
- (18) R.C.Mehrotra, R.Bohra, D.P.Gaur, "Metal β -Diketonates and Allied Derivatives", Academic Press, Inc., London, 1978, 77
- (19) F.A.Cotton, R.C.Elder, Inorg.Chem. 4, 1145 (1965)
- (20) J.G.Bullen, R.Mason, P.Pauling, Inorg.Chem. 4, 456 (1965)
- (21) F.A.Cotton, G.Wilkinson, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie, 3.Auflage, S.934, 956
- (22) F.A.Cotton, J.P.Fackler, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 83, 2818 (1961)
- (23) A.Combes, Ann.Chim. 12, 199 (1887)
A.Combes, Compt.Rend. 105, 869 (1887)
A.Combes, Compt.Rend. 108, 415 (1889)
A.Combes, Compt.Rend. 119, 1222 (1894)
- (24) F.Gach, Monatshefte f.Ch. 21, 98 ff. (1900)
- (25) G.T.Morgan, H.W.Moss, J.Chem.Soc. 105, 1 ff. (1914)
- (26) J.G.Stites, C.N.McCarty, L.L.Quill, J.Amer.Chem.Soc. 70, 3142 (1948)
- (27) R.G.Charles, Inorg.Syn. 6, 164-166 (1960)
- (28) Monsanto Chemical Co., B.P.912067, 1/4 (1960/62)
- (29) Badische Anilin & Soda-Fabrik A.G., W.Linke, G.Zirker, D.P.1039056 (1957/59)
- (30) D.W.Thompson, Inorg.Chem. 8, 2015 (1969)
- (31) W.Dilthey, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 36, 923 (1903)
- (32) R.West, J.Amer.Chem.Soc. 80, 3246 ff. (1958)
- (33) G.Schott, K.Golz, Z.anorg.allg.Chem. 383, 314 ff. (1971)
- (34) H.Henecka, Houben-Weyl, Bd.VIII (1952), S.570-574

- (35) R.W.Kluiber, J.W.Lewis, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5777 (1960)
- (36) J.C.Bailar, Jr., W.C.Drinkard, M.L.Judd, W.A.D.C. Technical Report 57-391, Sept. 1957
- (37) M.Basseti, L.DeCola, L.M.Vallarino, Inorg.Chem.Acta 105, 141 ff. (1985)
- (38) E.H.Holst, Dissertation, Pennsylvania State University (1955)
- (39) J.Lecomte, Discuss.Faraday Soc. 9, 125 (1950)
- (40) R.C.Fay, R.N.Lowry, Inorg.Nucl.Chem.Letters 3, 117 (1967)
- (41) R.C.Fay, R.N.Lowry, Inorg.Chem. 6, 1512 (1967)
- (42) R.V.Christian, R.M.Nixon, J.Amer.Chem.Soc. 70, 1333 ff. (1948)
- (43) H.Henecka, Houben-Weyl, Bd.VIII (1952), S.436 ff.
- (44) W.E.Grigsby, J.Hind, J.Chauley, F.H.Westheimer, J.Amer.Chem.Soc. 64, 2606 (1942)
- (45) D.-H.Chin, G.N.LaMar, A.L.Balch, J.Amer.Chem.Soc. 102, 5947 (1980)
- (46) G.W.Everett, Jr., R.H.Holm, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2442 (1966)
- (47) L.Pauling, J.Amer.Chem.Soc. 49, 771 (1927)
- (48) H.A.Bruson, Th.W.Riener, J.Amer.Chem.Soc. 65, 23 ff. (1943)
- (49) A.Werner, W.Seybold, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 37, 3658 (1904)
- (50) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976, S.500-501
- (51) A.Franke, A.Kroupa, Monatshefte f.Ch. 56, 341 (1930)
- (52) A.Franke, A.Kroupa, Th.Panzer, Monatshefte f.Ch. 60, 109 (1932)
- (53) H.Henecka, Houben-Weyl, Bd.VIII (1952), S.542

- (54) J.Mitchell, Jr., I.M.Kolthoff, E.S.Proskauer, A.Weissberger, "Organic Analysis", Vol.I, Interscience Publishers, Inc., New York, 1953, 204
- (55) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organ. Chemie", Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, S.230
- (56) G.Schwarzenbach, H.Flaschka, "Die Komplexometrische Titration", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965, S.177-179, 187, 191
- (57) N.Rabjohn, Org.Synth., Coll.Vol.IV (1963), 106-108
- (58) E.Ristenpart, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 29, 2530-2532 (1896)
- (59) R.Schmitt, H.Hähle, J.Pract.Chem. 44, 1 (1891)
- (60) F.Dallacker, W.Korb, Liebigs Ann.Chem. 694, 103 (1966)
- (61) W.Kiggen, F.Vögtle, S.Franken, H.Puff, "Large Oligocyclic Cavities for Strong Cation Complexation", Inst.f.organ.Chemie und Biochemie und anorgan.-chem. Inst. der Universität Bonn
- (62) K.-F.Wedemeyer, Houben-Weyl, Bd.VI/1c (1976), S.346 ff.
- (63) J.F.W.McOmie, M.L.Watts, Chem. and Ind., 1658 (1963)
- (64) I.Tabushi, Kobuke, Yoshiaki (Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.), Ger.Offen. 3,042,495 (Cl.C07D323/00), 27.Mai 1981, Japan, Appl. 79/148,136, 14.Nov. 1979, 23 ff.
- (65) S.Hünig, G.Märkl, J.Sauer, vorläufiges Manuskript für das "integrierte organ.Praktikum", Inst.f.organ.Chemie der Universität Würzburg

LEBENS LAUF

28. 2. 1957	Geburt als Sohn des Baukaufmanns Josef Haidn und seiner Ehefrau Maria Haidn, geb. Dankesreiter
1963 - 1967	Besuch der Volksschule in Grafenau
1967 - 1976	Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Grafenau
1976	Abitur
WS 1976/77	Beginn des Chemiestudiums an der Universität in Regensburg
1978	Diplom-Vorprüfung
SS 1979	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
1981	Diplom-Hauptprüfung
1982 - 1983	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Armin Weiß am Institut für Anorganische Chemie der Universität in München
1983 - 1987	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Armin Weiß
1983 - 1986	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität in München

